

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Electron Capture Dissociation of Diselenides and Disulphides

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO
DE DOCTOR EN QUÍMICA PRESENTA:

José Antonio Gámez Martínez

TESIS DIRIGIDA POR *Prof. Manuel Yáñez Montero*

Madrid, Octubre de 2010

A mis madre.
A Luis.

*Every great advance in science has issued
from a new audacity of imagination.*

John Dewey.

Agradecimientos

Esta memoria recoge el fruto de tres años de duro trabajo con sus más y sus menos. Sin embarco, no sería justo empezar a hablar de todos los logros conseguidos sin recordar a todas aquellas personas que han contribuido a que pueda llegar hasta aquí.

A mi director de tesis, Manuel Yáñez, y a la profesora Otilia Mó por aceptarme en su grupo y por todo su apoyo y confianza que han depositado en mí. Muchas gracias por vuestra guía y por todo lo que he aprendido con vosotros más allá de lo científico.

A mis compañeros del Departamento de Química por toda su ayuda y disponibilidad: Álvaro, Alicia, Ana, Ane, Bea, Cris, Cristina Díaz, Daniele, Etienne, Fran, Felipe, Goar, Inés, Irene, Jhon Freddy, Lara, Larita, Marcela, Mokhtar, Noemí, Pablito, Pablo Martínez, Paula, Sergio, Thiago, Thomas y Yang.

J'aussi voudrais remercier la professeur Chantal Daniel, Hélène Bolvin et tous mes camarades à Strasbourg: Aziz, David, David, François-Paul, Sebastian et Radovan.

A los que cálidamente me acogieron en Valencia: Daniel, Gloria, Israel, Juanjo, Juan, Pedro, Rubén, Teresa y Vicenta. Quería recordar especialmente a Luis Serrano, gran científico y mejor persona quien repentinamente nos dejó hace unos meses. Muchas gracias estés donde estés pues eres de los que más has hecho para que hoy me encuentre aquí.

To professor Gernot Frenking and all his group for warmly hosting me in Marburg: Ali, Charity, Deepa, Frau Jansonius, Leonie, Lucas, Martin, Moritz, Nozomi, Pattiyil, Reuti, Susane and Taka.

Al Departamento de Química y la Universidad Autónoma de Madrid, por costear todas mis estancias y cursos varios.

A los profesores Jesús Ugalde, Mar Reguero, Miquel Solà, Gernot Frenking y Chantal Daniel por aceptar formar parte del tribunal, así como las profesoras Leticia Gonzáles y Jeanine Tortajada por evaluar esta tesis para poder obtener la Mención Europea.

A mi familia por su apoyo incondicional y haber estado siempre ahí.

Alla fine vorrei ringraziare Manlio per tutto il suo aiuto, consigli e soprattutto pazienza.

Contents

List of Figures	XVII
List of Tables	XIX
1. Introduction	1
Bibliography	5
2. Fundamentos Teóricos	9
2.1. Métodos Basados en la Función de Onda	9
2.1.1. Expansión de una función de n partículas en funciones monopartícula	10
2.1.2. Aproximación de Hartree-Fock	11
2.1.2.1. Expresión de la Energía	11
2.1.2.2. Teorema Variacional	12
2.1.2.3. La minimización de la energía: Ecuaciones de Hartree-Fock	12
2.1.2.4. Funciones de Base y la Aproximación LCAO	14
2.1.2.5. Interpretación de los Resultados del Método HF	19
2.1.3. Métodos Post-HF: Correlación Electrónica	20
2.1.3.1. La Correlación Electrónica	20
2.1.3.2. Interacción de Configuraciones	22
2.1.3.3. La Aproximación de Møller-Plesset a la Correlación Electrónica	25
2.1.3.4. El Método Coupled-Cluster	29
2.2. Teoría Gn	32
2.3. Métodos Multirreferenciales	36
2.3.1. Campo Autoconsistente Multiconfiguracional	36
2.3.2. CASPT2	38
2.4. Conjuntos de Funciones de Base	41
2.4.1. Tipos de Funciones de Base	41
2.4.1.1. Orbitales de Tipo Slater	41
2.4.1.2. Orbitales de Tipo Gaussiano	42
2.4.2. Tipos de Conjuntos Funciones de Base	42
2.4.2.1. Conjuntos de Base Mínima	42
2.4.2.2. Conjuntos de Base N -Zeta y de <i>Split-Valence</i>	43
2.4.2.3. Funciones de Polarización	43
2.4.2.4. Funciones Difusas	44
2.4.3. Esquemas de Contracción	44
2.5. Teoría del Funcional de la Densidad	45
2.5.1. Introducción	45
2.5.2. La Densidad Electrónica	45
2.5.3. La Densidad de Segundo Orden	46
2.5.4. Huecos de Coulomb y de Fermi	47
2.5.5. La Densidad Electrónica como Variable Básica	48

2.5.6.	Teoremas de Hohenberg y Kohn	48
2.5.7.	La Aproximación de Kohn-Sham	50
2.5.8.	La Búsqueda del Potencial de Correlación e Intercambio	52
2.5.8.1.	La Aproximación de Densidad Local	52
2.5.8.2.	La Aproximación de Gradiente Generalizado	54
2.5.8.3.	La Conexión Adiabática y los Funcionales Híbridos	54
2.6.	Métodos de Análisis de Población	58
2.6.1.	Mulliken y NBO	58
2.6.2.	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	61
2.6.2.1.	Introducción	61
2.6.2.2.	La Topología de la Densidad Electrónica	61
2.6.2.3.	El Campo Vectorial Gradiente de la Densidad de Carga	62
2.6.2.4.	La Partición Atómica de las Propiedades Moleculares	63
2.6.2.5.	Propiedades del Enlace	64
2.6.3.	La Función de Localización Electrónica	66
2.6.3.1.	La Población de la Cuenca y la Fluctuación de la Población	67
2.6.3.2.	Criterios para la Clasificación de Enlaces	68
Bibliografía		71
3. Results		75
3.1.	Theoretical Framework	75
3.2.	The Electron Attachment Process	77
3.2.1.	Geometrical Changes	77
3.2.2.	The Nature of the Bonding	79
3.2.2.1.	The A–A Bond	79
3.2.2.2.	The A–X Bond	81
3.2.2.3.	The Effect of Asymmetry	81
3.3.	Bond Cleavage Processes	82
3.4.	Conclusions	84
3.5.	Conclusiones	84
Bibliography		87
Appendices		89
A.		91
B.		175

Abstract

This thesis tries to get insight into the electron capture dissociation on disulphides and diselenides, a process intimately related to the antioxidant properties which these systems exhibit in living organisms. However, the different electron withdrawing effects of the substituents and the asymmetry of these compounds in natural environments may influence the electron attachment dissociation process. Consequently, the set of molecules studied comprises a series of symmetric and asymmetric disulphides and diselenides bearing substituents of increasing electronegativity.

To better understand this process, it was firstly analysed the changes produced by electron capture in the structure and electronic distribution in the set of model compounds. The bond activations observed turn out to be very dependent on the substituents linked to these unions. Contrary to what has been previously assumed in the literature, the stretching of the S–S and Se–Se bonds is only observed for disulphides and diselenides bearing low electronegative substituents, while highly electronegative substituents X favour the activation of the S–X and Se–X linkages.

The characterisation of these anionic disulphides (diselenides) are useful to understand the unimolecular fragmentation reactions which they undergo. However, the cleavage of the S–S (Se–Se) bonds is not the most favourable processes from the thermodynamic point of view, although it has the lowest barriers for systems containing low electronegative substituents. Besides, a comparison between disulphides and diselenides shows that the reaction barriers involved in their fragmentations are lower for the former, which contrasts with the greater antioxidant character of diselenides. This could be explained if the competition with the electron detachment reaction, where the extra electron is expelled, is considered since, according to our estimations, it should be less important for the diselenides.

Finally, another important point of this thesis work is that the modelling of electron capture dissociation of disulphides and diselenides presents a great challenge from the methodological point of view. Actually, one of the achievements of this work is to demonstrate that the picture of this process obtained by means of accurate theoretical calculations is very different from that which gives more approximate methods, usually employed to model this type of systems.

Esta tesis trata de determinar los mecanismos por los que se lleva a cabo el proceso de disociación por captura electrónica en disulfuros y diseleniuros, un proceso que está íntimamente ligado con las propiedades antioxidantes que estos sistemas exhiben en organismos vivos. Sin embargo, los diferentes efectos electroattractores de los sustituyentes así como la asimetría de estos compuestos en entornos naturales afectan al proceso de ruptura por captura electrónica. Por tanto, el conjunto de moléculas estudiadas incluye sistemas simétricos y asimétricos con sustituyentes de electronegatividad creciente.

Para conseguir una mejor comprensión de este proceso, se analizan en primer lugar los cambios que la adición de un electrón extra produce en la estructura y la distribución electrónica de estos sistemas modelo. Las activaciones de enlace observadas resultan ser muy dependientes de la naturaleza de los sustituyentes unidos a estos enlaces. El alargamiento de los enlaces S—S y Se—Se comúnmente aceptado sólo se observa cuando los susbtituyentes tienen baja electronegatividad, mientras que los sustituyentes X altamente electronegativos favorecen la activación del enlace S—X y Se—X

La caracterización de los disulfuros (diseleniuros) aniónicos resulta útil para entender las reacciones unimoleculares que dan lugar. Sin embargo, pese a lo que se había asumido previamente, la ruptura de los enlaces S—S (Se—Se) no es el proceso más favorable desde el punto de vista termodinámico, aunque es el que conlleva barreras más bajas para sistemas con sustituyenes de electronegatividad baja. Además, la comparación entre disulfuros y diseleniuros muestra que las barreras de reacción involucradas en su fragmentación son menores para los primeros, lo que parece contradecir el mayor carácter antioxidante de los diselenios. Esta discrepancia se puede explicar si se considera la competencia con la reacción de pérdida electrónica, donde se expulsa el electrón extra, ya que, según nuestras estimaciones, deberían ser mucho menos importante para los diseleniuros.

Finalmente, otro punto importante de este trabajo de tesis consiste en que la modelización de la disociación por captura electrónica en disulfuros y diseleniuros representa un gran reto desde el punto de vista metodológico. De hecho, uno de los logros de este trabajo es demostrar que los obtenidos con cálculos teóricos precisos son muy diferentes de los que describen métodos más aproximados, usados frecuentemente para modelar este tipo de sistemas.

List of Figures

1.1. Structural levels of proteins	1
1.2. Formation of a disulphide bond from two cysteines	2
1.3. Skeletal formula of ebselen	3
1.4. Set of molecules under study in the present thesis. A = S, Se	4
2.1. Dependencia de la Energía de la molécula H ₂ al nivel RHF con el número de funciones de base	21
2.2. Formas resonantes principales de la molécula de ozono	36
2.3. Representación de la densidad electrónica y el campo vectorial $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para la molécula de BF ₃ ⁷⁵	63
3.1. Main bond activations produced upon electron attachment in disulphides	77
3.2. Main bond activations produced upon electron attachment in diselenides	78
3.3. Energy of the $\sigma^*(\text{S-S})$ and $\sigma^*(\text{S-X})$ MOs and the anion resulting from the interaction between the two with respect to the electronegativity of X	79

List of Tables

2.1. Coeficientes de contracción de una base de contracción segmentada y otra de contracción general.	45
3.1. EA of the fragments, their difference and the dissociation energy of the molecules they form for the CH ₃ AAX systems	80
3.2. Delocalisation indexes between the lone-pair monosynaptic basins of both A atoms, $\delta(A,A)$, and A and the substituent X, $\delta(A,X)$	81

Structure and Motivations

Proteins are fundamental constituents of living beings. They are the building blocks of many structures of the organisms, like the cytoskeleton of cells or the exoskeleton of many animals, and are also responsible of the contraction and relaxation of muscles. Besides, they play an important role in the chemical reactions, like in the metabolism or the fight against infectious agents. They behave as enzymes, providing very selective and efficient catalysts to control biological reactions. For these reasons, the study of proteins, more precisely the origin of the structure which they adopt and the origin of their functionality, have been a subject of big interest. In particular, disulphide bond formation in proteins has attracted great attention since such links play an important role in the folding of proteins and, hence, their functionality. Furthermore, the determination of the number and connectivity of disulphide bonds is important in protein sequencing. This sequencing is possible thanks to the fact that mass spectrometry, by means of electron capture dissociation (ECD) techniques, leads to characteristic bond cleavages, the most common being the N-C α and S-S bonds. Conversely, it is well known that disulphides easily cleave upon electron attachment. In fact, many enzymes profit from this behaviour and actually many of them owe their antioxidant activity to breaking and formation of disulphide bonds at their active sites.

Related to this point, it may be worthy considering diselenides. Although selenium is present in trace quantities in living beings, selenoproteins are essential and actually selenocysteine, the selenium-mutant of cysteine, is considered the 21st aminoacid. Actually, many selenium containing proteins are antioxidant enzymes with an activity even higher than their sulphur analogues. The substitution of sulphur by selenium is the first mutation one might think as these two atoms belong to the same group of the periodic system and, hence, share many properties. In fact, the mutation of cysteine into selenocysteine is quite conservative since the structure and functionality of the protein is preserved, although with subtle differences as previously mentioned. This establish nevertheless a parallelism between both systems, both being affected by similar processes.

However, even though this electron dissociation of disulphides and diselenides is well documented, the intrinsic mechanisms involved in the process are not well understood yet. The use of theoretical calculations can turn out to be extremely helpful in this sense. They can provide insight into the changes of the electronic density and the bonding situation of the system prior to dissociation. Moreover, alternative fragmentation paths can be investigated which can be useful to rationalise the process. This is more difficult with experimental techniques, due to the velocity of the fragmentation process, which makes it difficult to separate from the electron capture phenomenon, and to the fact that in experiments only one fragmentation path is explored.

The target of the present thesis is to study the electron capture dissociation in disulphides and diselenides. Since both sulphur and selenium share many physicochemical properties, it is expected that alike factors govern this process in both cases. Consequently, an emphasis will be made on the similarities and differences in the electron capture dissociation of disulphides and diselenides, investigating the reasons behind them. To better understand this, it has been

firstly studied the electron attachment to the systems. The extra electron added will produce changes in the density and bonding situations of the molecules which will surely influence in the final fragmentations observed. It has been observed that electron attachment to disulphides and diselenides produce the activation of certain bonds, giving rise to bonding situations quite close to the *charge-shift* bonding concept proposed by Shaik *et al.* Once the changes triggered by electron capture are clear, the next step consists in determining the mechanisms which dictate the different fragmentations observed.

According to this target, this thesis has been organized in three different chapters. Firstly, in the *Introduction*, the motivations which inspired this study are discussed in more detail, as well as a brief bibliographic survey about the main related works. Secondly, in the chapter entitled *Fundamentos Teóricos*, the main theoretical methods used in this investigation are roughly described. Last chapter, *Results*, summarises the major findings of this thesis, which will be divided in two parts for a clearer understanding. The first one discusses the electron capture process, more precisely geometrical changes and alterations in the bonding situations, the latter thanks to the use of analysis techniques as the topology of the electron density or the ELF, due to the addition of an extra electron. The second part focuses on the breaking mechanisms which may follow the anion formed to explain the bond cleavages observed. Each of these parts finish with the more relevant conclusions. Besides, the publications derived from our work are included, where more details about our findings can be found. Finally, there is an appendix which compiles different articles published during the period in which this thesis was carried out but with very different topics far from the ones covered in this thesis.

Chapter 1

Introduction

The importance of proteins for living beings is beyond any doubt. They constitute the building blocks of the organisms and, like bricks, they aggregate to form the structures that sustain them, such as cytoskeleton, exoskeleton, muscular fibres, ... Proteins can also be an energy source since they oxidise like carbohydrates to form ATP, the main molecule to store energy in the cells. Besides, they carry out a regularisation function. Examples of this are insulin, which regulates the level of glucose in the body, or immunoglobulines, which prevent infections from attacking the organism. In addition to this, they behave as catalysts of many of the chemical reactions necessary for life. In fact, enzymes are so specific and efficient that enzymatic engineering try to exploit them to control reactions of industrial interest.

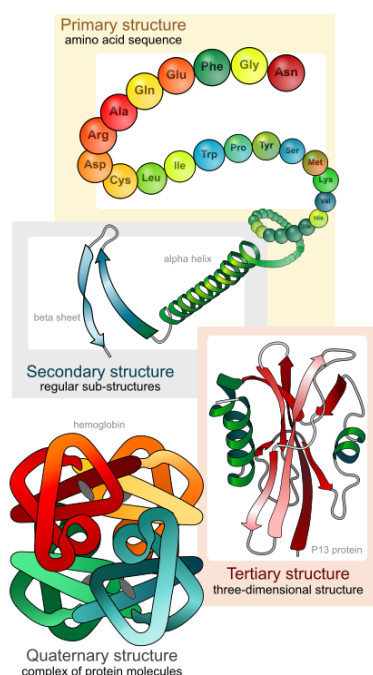


Figure 1.1: Structural levels of proteins

Proteins are made up of aminoacids which binds together through peptide bonds. This forms a chain of bound aminoacids which is known as the primary structure of the protein (see Figure 1.1). This chain starts folding mainly by intramolecular hydrogen bonds between the C=O and N-H groups into some structures (α -helix or β -strand), which constitutes the secondary structure of the protein. The self organization of proteins continues to a higher level, the tertiary structure, where the protein keeps on folding thanks to strong interactions, like salt bridges or disulphide bonds, which are aided by weaker ones (hydrophobic, van der Waals or more hydrogen bonds). The importance of folding is that it brings closer aminoacids which where quite far apart in the primary structure, so it has a great influence in the biological function of proteins. In fact, when proteins lose their folded conformation they become no longer functional, a process known as denaturalization. Moreover, there are proteins which, even though they have acquired their tertiary conformation, are not active yet and needs to aggregate to other polypeptide chains (subunits). This yields the quaternary structure, where several subunits aggregate into a large assembly by means of the same non-covalent inter-

action and disulphide bonds stabilising the tertiary structure. Examples of such proteins are insulin or immunoglobulines, which actually hold their subunits together by means of disulphide bonds. Consequently, disulphide bonds play role of great importance in the folding and stability

of some proteins, and, hence, in their functionality.

Disulphide bonds are covalent linkages between two sulphur atoms usually derived by the coupling of two thiol groups. In proteins they are formed by the oxidation of two cysteine residues (Cys) yielding the two-aminoacid peptide cystine (see Figure 1.2). Its formation is catal-

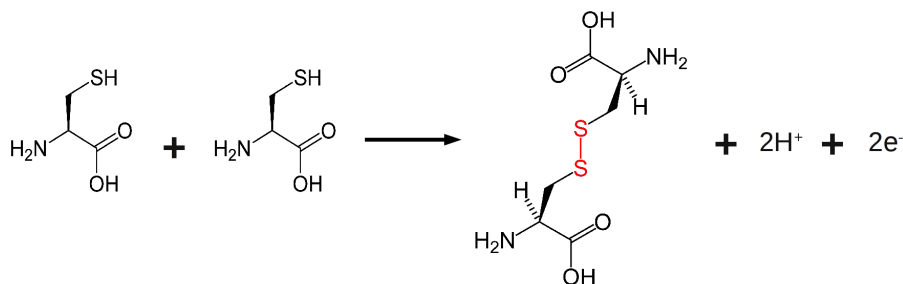


Figure 1.2: Formation of a disulphide bond from two cysteines

ysed by the enzyme *protein disulphide isomerase*, which creates and breaks disulphide bonds and allows the protein to quickly find the correct arrangement of disulphide bonds in their fully-folded conformation.¹ Besides stabilising the folded structure of proteins, disulphide links provide stiffness to their structure since they are moderately strong unions. Actually, some mechanical properties (tensile strength, viscosity, hardness, ...) correlate with the degree of disulphide bonding. For example, glutenin, a wheat protein rich in disulphide bonds, is responsible for the cohesive and elastic character of dough made from wheat flour. Similarly, the hard, tough nature of tortoise shell or nails is due to the extensive disulphide bonding in its α -keratin.

In the same way that disulphide bonds are established by oxidation, they are cleavage by reduction. In fact, in traditional protein sequencing it is common to break them with soft reducing agents like dithiothreitol.² The easy interconversion between cysteine and cystine is exploited by redox enzymes, many of them bearing disulphide bonds, which owe their activity to the breaking or formation disulphide bridges. One of such enzymes is lipoate, part of the enzymatic complex responsible of production of acetyl coenzyme A. The latter is a very important molecule in metabolism, where its main function is to provide carbon atoms to the citric acid cycle to be oxidised for the production of energy. An indirect influence of disulphide bonds on the enzymatic activity can be also found in the Calvin cycle, responsible of the creation of organic matter in photosynthetic beings. In this cycle, there are several enzymes containing disulphide links. Light-driven reduction of these unions causes their cleavage and provokes some conformational changes in the proteins which make them active. In the dark, those disulphide bonds are re-established and the enzymes become inactive, stopping the production of organic matter.

The great importance of disulphide bonds in protein folding and the various roles they play have caused one of the steps of the protein sequencing process to be, precisely, the determination of the number and position of disulphide bonds. Traditional techniques involve the comparison of the different fragments in which proteins could be broken down with or without using reagents that specifically cleave disulphide bonds. However, more efficient methods based on mass spectrometry have been recently developed.³ This is possible thanks to the discovery of Zurbarev and co-workers that in electron capture dissociation (ECD) mass spectrometry experiments, thermal electrons (energy < 0.2 eV) attach to positively charged proteins leading to characteristic bond cleavages, the most common being those of the $\text{N}-\text{C}_\alpha$ and the $\text{S}-\text{S}$ linkages.⁴ However, the reasons for this behaviour are not clearly determined. Zurbarev *et al.* suggest that disulphide bonds may break due to the action of H^\bullet radicals formed inside the spectrometer chamber.⁴ However, other authors propose a direct dissociative electron attachment mechanism,⁵

but to date the precise mechanism behind the process of bond cleavage is not fully understood. Also, collisionally activated dissociation (CAD) of polypeptide protein anions containing disulphide bridges results in preferential rupture of the S–S and S–C bonds.⁶ All in all, it seems that the electron attachment process plays an important role in the S–S fragmentations triggered inside the mass spectrometer chamber.

Due to the similar characteristics of sulphur and selenium, one might think that substitution of the former by the latter will not alter significantly the structure and function of the protein obtained. This is actually the case since many proteins have been mutated to substitute sulphur by selenium with very little deformation.^{7–13} However, there are also proteins which contains selenium in a natural way, mainly under the form of the aminoacid selenocysteine (Sec), which is equivalent to cysteine but with selenium instead of sulphur. Selenium has been identified as an essential trace element for bacteria, birds, and mammals,¹⁴ although for its low abundance in organisms little attention has been paid to the study of selenoproteins. However, some active research has been recently devoted to this topic and several selenoproteins with very important functions have been identified.^{15–17} Most of the selenoproteins characterized are enzymes with very different functions: selenoprotein P delivers hepatic selenium to specific tissues;^{15,16} iodothyronine deiodinases are important in the activation and deactivation of thyroid hormones,^{18–20} and they might be even involved in cancer prevention.²¹

Conversely, the majority of the known selenoenzymes are involved in redox reactions. The mammalian thioredoxin reductases (TrxR) constitute an essential part of the thioredoxin system, which has a wide range of important antioxidant and redox regulatory roles in cells.^{22,23} Glutathione peroxidase (GPx) constitutes another example of selenoproteins with antioxidant activity. In fact, they were the firstly characterised selenoproteins, and consist in a family of proteins which catalyse the reduction of harmful peroxides by glutathione and protects the lipid membranes and other cellular components against oxidative damage.^{24–26} The attack of oxidant agents has been implicated in a wide variety of degenerative processes in living beings, including various disease and even the process of ageing.^{27,28} Thus, much research has been devoted to understanding the roles of GPx and to find different molecules which mimic the functions of these selenoproteins. The most famous of such substitutes is ebselen (2-phenyl-1,2-benziselenazol-3(2H)-one) (Figure 1.3), a cyclic selenamide with similar activity to GPx^{29–31} which is quite interesting because of its anti-inflammatory, antiatherosclerotic, and cytoprotective properties.^{32–35} Other alternatives to ebselen have been proposed, based on selenamides,^{36,37} diaryl selenides^{38–40} and diselenides.^{39–45}

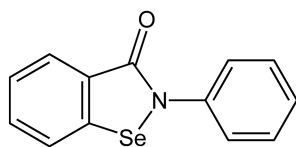


Figure 1.3: Skeletal formula of ebselen

Diselenides are very interesting systems. As selenocysteines are rare aminoacids, the occurrence of two Sec residues in the right place for the formation of diselenide bonds, in the same fashion as disulphide ones, is quite unlikely, what explains that the observation of diselenide bonds in natural proteins has turned out quite elusive. Conversely, the selenocysteine/selenocysteine redox potential of -488 mV indicates that diselenide formation is possible under physiological conditions, although naturally occurring diselenides bonds has not been reported until a few years ago.⁴⁶ By studying synthetic Cys- or Sec-containing peptides, the redox potentials of the Sec–Sec, Sec–Cys and Cys–Cys couples have been determined at pH 7 to -381 mV, -326 mV

and -180 mV, respectively.⁷ These redox potentials result in the preferential diselenide formation in a sample containing Sec and Cys residues, suggesting that a pair of selenocysteines could be introduced in place of two cysteines, the final protein obtained differing little from the original one. This point has been demonstrated in several synthetically produced proteins, where the mutation of Cys to Sec leads to the correct folding of the protein through diselenide bond formation,^{7,47} in agreement with the aforementioned conservativeness of the Cys/Sec exchange.

However, diselenides have a special relevance beyond their occurrence in proteins. Like selenoproteins, diselenides are well-known for their high antioxidant activity,^{48–50} which is actually higher than that of disulphides, as envisaged by the aforementioned values of redox potential. Thanks to that, small amounts of diselenide speeds up the folding of proteins, specially the step where disulphide bonds are formed and broken.⁵¹ Besides, they are used as therapeutic drugs^{52,53} and, thanks to the oxidative cleavage of the diselenide bonds, as precursors of organic selenium derivatives.^{54–56}

The previous paragraphs have shown the easiness of oxidative cleavage of S–S and Se–Se bond in disulphides and diselenides, and the relevance and major applications of this process. However, in spite of this great importance, the exact mechanism which leads to this breaking are not fully understood. Therefore, the main target of this thesis is to get a deeper insight into the oxidative cleavage of S–S and Se–Se bonds in disulphides and diselenides by means of accurate theoretical calculations. To achieve this objective, we have modelled the oxidative cleavage with the electron capture dissociation process. Electron capture is the simplest form of a reduction reaction. Indeed, in protein sequencing electron capture seems to play an important role in the location of disulphide bonds by mass spectrometry techniques and, by virtue of the similarities between sulphur and selenium, it might be important for determining the presence of diselenide bonds as well.

Regarding the disulphides and diselenides subject to study, proteins are too big systems to be treated with accurate theoretical methods. Therefore, we have constraint our survey to simpler systems to mimic these compounds in a proteic environment, so we will start by considering HAAH and CH_3AACH_3 ($\text{A} = \text{S}, \text{Se}$). Besides, most previous theoretical studies on the subject have been restricted mainly to symmetric molecules. This is far from reality since proteins and natural molecules are highly asymmetric. Thus, in addition to the aforementioned systems, we have included in our survey the CH_3AAX set of molecules, with $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ and $\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$ (see Figure 1.4), that will give account of the effect which asymmetry as well as the increasing electronegativity of the substituent have in the electron attachment dissociation process of disulphides and diselenides.

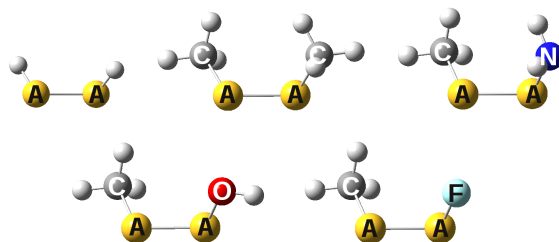


Figure 1.4: Set of molecules under study in the present thesis. $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$

Bibliography

- [1] C. W. Gruber, M. Cemazar, B. Heras, J. L. Martin, and D. J. Craik, *Trends Biochem. Sci.* **31**, 455 (2006).
- [2] D. L. Nelson and M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, New York, 3 edition, 2000.
- [3] R. Bakhtiar and Z. Guan, *Biotechnol. Lett.* **28**, 1047 (2006).
- [4] R. A. Zubarev, N. A. Kruger, E. K. Fridriksson, M. A. Lewis, D. M. Horn, B. K. Carpenter, and F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2857 (1999).
- [5] R. R. Hudgins, K. Hakansson, J. P. Quinn, C. L. Hendrickson, and A. G. Marshall, *50th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Orlando, Florida, USA, 2002.
- [6] P. A. Chrisman and S. A. McLuckey, *J. Proteome Res.* **1**, 549 (2002).
- [7] D. Besse, N. Budisa, W. Karnbrock, C. Minsk, H.-J. Musiol, S. Pegoraro, F. Siedler, E. Weyher, and L. Moroder, *Biol. Chem.* **378**, 211 (1997).
- [8] K. Rajarathnam, B. D. Sykes, B. Dewald, M. Baggiolini, and I. Clark-Lewis, *Biochemistry* **38**, 7653 (1999).
- [9] R. J. Hondal, B. L. Nilsson, and R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5140 (2001).
- [10] N. Metanis, E. Keinan, and P. E. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16684 (2006).
- [11] R. Walter and V. du Vigneaud, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4192 (1965).
- [12] R. Walter and V. du Vigneaud, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1331 (1966).
- [13] B. Hartrodt, K. Neubert, B. Bierwolf, W. Blech, and H. D. Jakubke, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2393 (1980).
- [14] K. Schwarz and C. M. Foltz, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3292 (1957).
- [15] K. E. Hill, J. Zhou, W. J. McMahan, A. K. Motley, J. F. Atkins, R. F. Gesteland, and R. F. Burk, *J. Biol. Chem.* **278**, 13640 (2003).
- [16] L. Schomburg, U. Schweizer, B. Holtmann, L. Flohé, M. Sendtner, and J. Köhrle, *Biochem. J.* **370**, 397 (2003).
- [17] H. Sies and L. Packer, editors, *Protein Sensors and Reactive Oxygen Species - Part A: Selenoproteins and Thioredoxin*, volume 347 of *Methods Enzymol.*, Academic Press, 2002.
- [18] J. Köhrle, *Mol. Cell. Endocrinol.* **151**, 103 (1999).
- [19] J. Köhrle, *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 1853 (2000).
- [20] J. Köhrle, *Rev. Endocr. Metab. Disord.* **1**, 49 (2000).

- [21] H. E. Ganther, *Carcinogenesis* **20**, 1657 (1999).
- [22] E. Arnér and A. Holmgren, *Eur. J. Biochem.* **267**, 6102 – 6109 (2000).
- [23] S. Gromer, S. Urig, and K. Becker, *Med. Res. Rev.* **24**, 40 – 89 (2004).
- [24] O. Epp, R. Ladenstein, and A. Wendel, *Eur. J. Biochem.* **133**, 51 (1983).
- [25] F. L. Muller, M. S. Lustgarten, Y. Jang, A. Richardson, and H. V. Remmen, *Free Radical Biol. Med.* **43**, 477 (2007).
- [26] G. C. Mills, *J. Biol. Chem.* **229**, 189 (1957).
- [27] W. A. Pryor, editor, *Free Radicals in Biology*, volume 1-5, Academic Press, New York, 1976-1982.
- [28] D. Armstrong, R. S. Sohal, R. G. Cutler, and T. F. Slater, editors, *Free Radicals in Molecular Biology, Aging and Disease*, Raven Press, New York, 1984.
- [29] A. Müller, E. Cadenas, P. Graf, and H. Sies, *Biochem. Pharmacol.* **33**, 3235 (1984).
- [30] A. Wendel, M. Fausel, H. Safayhi, G. Tiegs, and R. Otter, *Biochem. Pharmacol.* **33**, 3241 (1984).
- [31] M. J. Parnham and S. Kindt, *Biochem. Pharmacol.* **33**, 3247 (1984).
- [32] H. Sies, *Free Radical Biol. Med.* **14**, 313 (1993).
- [33] M. Zhang, A. Nomura, Y. Uchida, H. Iijima, T. Sakamoto, Y. Iishii, Y. Morishima, M. Mochizuki, K. Masuyama, K. Hirano, and K. Sekizawa, *Free Radical Biol. Med.* **32**, 454 (2002).
- [34] H. Sies, [47] Ebselen: A glutathione peroxidase mimic, in *Oxygen Radicals in Biological Systems Part D*, edited by L. Packer, volume 234 of *Methods Enzymol.*, pp. 476 – 482, Academic Press, 1994.
- [35] Y. Nakamura, Q. Feng, T. Kumagai, K. Torikai, H. Ohigashi, T. Osawa, N. Noguchi, E. Niki, and K. Uchida, *J. Bio. Chem.* **277**, 2687 (2002).
- [36] H. J. Reich and C. P. Jasperse, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5549 (1987).
- [37] T. G. Back and B. P. Dyck, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2079 (1997).
- [38] M. Iwaoka and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8077 (1996).
- [39] S. R. Wilson, P. A. Zucker, R. R. C. Huang, and A. Spector, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5936 (1989).
- [40] M. Iwaoka and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2557 (1994).
- [41] G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Punekar, and R. J. Butcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2227 (1998).
- [42] T. Wirth, *Molecules* **3**, 164.
- [43] G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Punekar, and R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 839 (2001), PMID: 11456617.
- [44] V. Galet, J.-L. Bernier, J.-P. Henichart, D. Lesieur, C. Abadie, L. Rochette, A. Lindenbaum, J. Chalas, and J.-F. a. Renaud de la Faverie, *J. Med. Chem.* **37**, 2903 (1994).
- [45] Y. Nishibayashi, J. D. Singh, S.-i. Fukuzawa, and S. Uemura, *J. Org. Chem.* **60**, 4114 (1995).
- [46] V. A. Shchedrina, S. V. Novoselov, M. Y. Malinouski, and V. N. Gladyshev, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 13919 (2007).

- [47] S. Pegoraro, S. Fiori, S. Rudolph-Böhner, T. X. Watanabe, and L. Moroder, *J. Mol. Biol.* **284**, 779 (1998).
- [48] F. C. Meotti, E. C. Stangherlin, G. Zeni, C. W. Nogueira, and J. B. T. Rocha, *Environ. Res.* **94**, 276 (2004).
- [49] G. E. Arteel and H. Sies, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **10**, 153 (2001).
- [50] B. Santhosh Kumar, A. Kunwar, A. Ahmad, L. Kumbhare, V. Jain, and K. Priyadarsini, *Radiat. Environ. Biophys.* **48**, 379 (2009).
- [51] J. Beld, K. J. Woycechowsky, and D. Hilvert, *ACS Chem. Biol.* **5**, 177 (2010).
- [52] H. B. Bosmann and M. McMinn, *Chem.-Biol. Interact.* **3**, 230 (1971).
- [53] A. S. de Freitas, V. R. Funck, M. dos Santos Rotta, D. Bohrer, V. Mörschbacher, R. L. Puntel, C. W. Nogueira, M. Farina, M. Aschner, and J. B. T. Rocha, *Brain Res. Bull.* **79**, 77 (2009).
- [54] C. Sheu, A. Sobkowiak, L. Zhang, N. Ozbalik, D. H. R. Barton, and D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8030 (1989).
- [55] F. Tian, Z. Yu, and S. Lu, *J. Org. Chem.* **69**, 4520 (2004).
- [56] C. Degrand and M. Nour, *J. Electroanal. Chem.* **190**, 213 (1985).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Métodos Basados en la Función de Onda

Basándose en la dualidad onda-corpúsculo sugerida por de Broglie,¹ Schrödinger propuso su formulación ondulatoria de la mecánica cuántica. De acuerdo con este planteamiento, para cualquier sistema existe una función Ψ , llamada función de onda, que contiene toda la información del sistema.² Para aquellos sistemas en donde el potencial al que están sometidos los núcleos no depende del tiempo (sistemas *estacionarios*), la función de onda se puede conocer resolviendo la ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = (E - \hat{V})\Psi \quad (2.1)$$

conocida como *ecuación de Schrödinger* y que comúnmente se abrevia como una ecuación de valores propios

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ se conoce como *operador hamiltoniano*, $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} = \hat{T} + \hat{V}$.

El operador ∇^2 indica que la ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden, que sólo es resoluble si es separable en sus variables. De hecho, si el operador \hat{V} involucra más de una partícula aparecen términos que dependen de las coordenadas de varias partículas simultáneamente, con lo que esta ecuación es imposible de resolver de manera analítica. Esto implica que sean necesarias diferentes aproximaciones para, si bien no encontrar una solución exacta, hallar una que sea lo más aproximada a la solución real.

Un primer paso para simplificar la complejidad de esta ecuación fue dado en 1927 por Born y Oppenheimer. Partiendo del hecho de que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos, los primeros se mueven mucho más rápido que los segundos y, por tanto, se puede desacoplar sus movimientos y plantear sendas ecuaciones de autovalores análogas a la ecuación de Schrödinger (2.2) para cada uno de ellos. Primeramente se resuelve la ecuación correspondiente al movimiento de los electrones manteniendo las coordenadas nucleares fijas (como el movimiento de núcleos y electrones está desacoplado, las coordenadas nucleares son sólo un parámetro en la ecuación electrónica). Así se obtiene un autovector, que describe el movimiento de todos los electrones del sistema, y un autovalor, correspondiente a la energía electrónica para ese conjunto de valores a los que hemos fijado las coordenadas nucleares. Esta energía electrónica, junto con la repulsión internuclear, forman el potencial al que están sometidos los núcleos, que combinado con la energía cinética de los mismos nos permite resolver la ecuación de autovalores nuclear y, finalmente, a hallar la energía y función de onda total del sistema.

Los métodos basados en la función de onda se centran precisamente en esto: resolver la ecuación de Schrödinger para hallar la función de onda del sistema a partir de la cual inferir las propiedades de interés del sistema a estudio. En particular, Las propiedades químicas de un sistema están determinadas por sus electrones más que por sus núcleos, por lo que la Química Computacional se centra principalmente en resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.3) para conocer la función de onda Ψ_e y las energías E_e electrónicas

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e[\mathbf{R}] \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

En general, existen dos formas de expresar la función de onda de un sistema y, por ende, dos familias dentro de los métodos de función de onda: *Valence-Bond methods*, que describen la función de onda como una forma resonante de diferentes estructuras de enlace (estructuras de Lewis³), y *Molecular Orbital Theory*, que describe a la función de onda como un determinante formado por diferentes espinorbitales moleculares. La primera de estas familias ha ido perdiendo terreno frente a la teoría de orbitales moleculares ya que la última predice de una forma muy sencilla fenómenos que se obtenían en la teoría de enlace de valencia a través de complejos cálculos, por lo que aquí se hablará exclusivamente de la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM).

2.1.1. Expansión de una función de n partículas en funciones monopartícula

La TOM representa la función de onda del sistema en base a orbitales moleculares. Un orbital ψ es una función asociada a la probabilidad de encontrar un único electrón en una región del espacio, por lo que es una función monopartícula. Sin embargo, la función de onda electrónica Ψ_e depende de los n electrones del sistema. La forma más simple de representar una función multipartícula Ψ_e en función de varias funciones monopartícula ψ es haciendo un producto de los orbitales de cada electrón ψ_i ,

$$\Psi = \prod_i^n \psi_i(i) \quad (2.4)$$

que se conoce como producto de Hartree. Sin embargo, según el principio de exclusión de Pauli, la función de onda electrónica ha de ser antisimétrica (cambiar su signo) cuando dos electrones son intercambiados. Este principio no se cumple en un producto de Hartree, lo que llevó a Slater a reescribir la función de onda como un determinante donde cada fila representa las coordenadas de uno de los electrones del sistema.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Esta representación de la función de onda asegura la antisimetría ya que un determinante invierte su signo cuando dos filas (que representan a los electrones) son intercambiadas. Sin embargo, los electrones también tienen spin. Esto es fácil de solventar si en lugar de orbitales espaciales consideramos spinorbitales, productos de una parte de espacial y otra de spin (α o β), y construimos el determinante con estos nuevos *spinorbitales*

$$\chi_1 = \psi_1 \alpha \equiv \psi_1$$

$$\chi_2 = \psi_1 \beta \equiv \bar{\psi}_1$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \cdots & \bar{\psi}_n(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \cdots & \bar{\psi}_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(n) & \bar{\psi}_1(n) & \cdots & \bar{\psi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Por otro lado, considerando un conjunto completo de base $\{\chi_i(x)\}$, cualquier función de una variable $\Phi(x)$ puede ser expandida exactamente dentro de dicha base.

$$\Phi(x) = \sum_i a_i \chi_i(x) \quad (2.7)$$

De manera análoga se puede expandir una de dos variables, $\Phi(x_1, x_2)$, si se hace depender el coeficiente a de la segunda variable.

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \chi_i(x_1) \quad (2.8)$$

Como $a(x_2)$ es una función monovariante, puede ser expandida como una combinación lineal de las funciones de base.

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2) \quad (2.9)$$

Juntando (2.8) y (2.9)

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2) \chi_i(x_1) \quad (2.10)$$

Como $\Phi(x_1, x_2)$ tiene que ser antisimétrica,

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1) \Rightarrow b_{ij} = -b_{ji}; \quad b_{ii} = 0 \quad (2.11)$$

y entonces

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_i(x_2) \chi_j(x_1)] = \sum_{j>i} b_{ij} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Por tanto, cualquier función multivariante puede ser expresada como una combinación lineal de todos los posibles determinantes formados con un conjunto de base completo, lo que aplicado a la Química Cuántica se traduce en que la función de onda electrónica se puede construir exactamente como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de un conjunto completo de spinorbitales $\{\chi_i\}$.⁴

2.1.2. Aproximación de Hartree-Fock

2.1.2.1. Expresión de la Energía

La expansión de la función de onda como combinación lineal de orbitales moleculares representa una simplificación a la hora de construirla. Esta simplificación se puede aprovechar para calcular la energía del sistema. El primer método propuesto para tal fin fue planteado por primera vez por Hartree en 1928⁵ y complementado posteriormente por Slater y Fock,^{6,7} por lo que se conoce como aproximación de Hartree-Fock. Dentro de dicha aproximación, se considera que la función de onda Φ está compuesta por un único determinante de Slater, Ψ_o , cuyos elementos son orbitales moleculares, es decir, funciones monopartícula dependientes de las coordenadas de un único electrón.

La ecuación de Schrödinger (2.2) se puede reescribir para obtener una expresión más simple de la energía del sistema:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau} \quad (2.13)$$

o

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau \quad (2.14)$$

para cuando Ψ esté normalizada. Las reglas de Slater-Condon^{8,9} permiten evaluar integrales como (2.14) para dos determinantes de Slater cualesquiera. En este caso, cuando ambos determinantes son el mismo, es decir, no difieren en ningún elemento, dichas reglas dan la siguiente expresión para la energía:

$$E = \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \langle ij || ij \rangle \quad (2.15)$$

donde i y j hacen referencia a dos de los n spinorbitales χ_i y χ_j que componen el determinante Ψ ,

$$h_i = \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{ai}} \right| i \right\rangle \quad (2.16)$$

y

$$\begin{aligned} \langle ij || ij \rangle &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\tau - \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\tau \\ &= \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle = [ii | jj] - [ij | ji] \end{aligned} \quad (2.17)$$

según la notación que se use para las integrales. Teniendo en cuenta que un spinorbital se puede separar en una parte orbital y otra de spin y que las funciones de spin son ortonormales entre sí, la coordenada de spin se puede integrar separadamente y escribir (2.16) y (2.17) en términos de integrales de orbitales espaciales. Un sistema *capa-cerrada* tiene tantos electrones con spin α como con spin β . En tal caso, y suponiendo que un electrón con spin α ocupa el mismo orbital espacial que otro con spin β , la expresión de la energía (2.15) se reescribe como:

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i^{n/2} h_i + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) = 2 \sum_i^{n/2} h_i + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2 [ii | jj] - [ij | ji]) \\ &= 2 \sum_i^{n/2} h_i + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.1.2.2. Teorema Variacional

El Teorema Variacional es un teorema muy importante en mecánica cuántica, pues da una forma sistemática de mejorar la energía del sistema dada por una función de onda de prueba. Según este teorema, cualquier función de onda normalizada Φ tiene asociada una energía W que es un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema E_0

$$W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0 \quad (2.19)$$

Este teorema establece una forma sencilla de ir mejorando una función de onda propuesta como solución de la ecuación de Schrödinger: cuanto menor sea la energía asociada a la misma, más cercano estará dicho valor a la verdadera energía del estado fundamental. Todos los métodos que se basan en mejorar una función de onda de prueba mediante la minimización de su energía se llaman *métodos variacionales*. No obstante, hay que tener en mente que una función Φ que describa bien la energía no tiene por qué describir bien otras propiedades del sistema,¹⁰ es decir, que una función de onda tenga menor energía que otra no implica que describa mejor el momento dipolar, por ejemplo.

2.1.2.3. La minimización de la energía: Ecuaciones de Hartree-Fock

Aplicando el teorema variacional, se puede mejorar la energía de una función de onda descrita por un único determinante de Slater minimizando la ecuación (2.18) con respecto a los orbitales

ψ_i que componen el determinante. Si durante esta minimización se mantienen ortonormales estos orbitales, es decir, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, se obtiene un conjunto de $n/2$ ecuaciones (tantas como orbitales espaciales): *las ecuaciones de Hartree-Fock*, que para el electrón uno se escribe:

$$\left[\hat{h}_i^{core}(1) + \sum_j^{n/2} \left(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) \right] \psi_i(1) = \sum_j^{n/2} \epsilon_{ij} \psi_j(1) \quad (2.20)$$

(1) enfatiza que el orbital u operador dependen de las coordenadas de un único electrón.

\hat{h}_i^{core} es un operador análogo a h_i , que viene dado por

$$\hat{h}_i^{core}(1)\psi_i(1) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \psi_i(1) \quad (2.21)$$

y representa la energía cinética del electrón 1 y la atracción que éste siente por los núcleos de la molécula si se retiraran todos los demás electrones, de ahí el superíndice *core*.

\hat{J}_j es el *operador de Coulomb* y, aplicado sobre un orbital $\psi_i(1)$, representa la repulsión electrostática entre un electrón, (1), situado en ese orbital ψ_i y otro, (2), situado en ψ_j :

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \psi_i(1) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (2.22)$$

Por su parte, \hat{K}_j es el *operador de intercambio* y se puede concebir como una corrección a \hat{J}_j , ya que dos electrones con el mismo spin no pueden ocupar el mismo espacio por principio de exclusión de Pauli, por lo que se repelen menos de lo que lo harían por simple interacción electrostática:

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \psi_j(1) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \quad (2.23)$$

El sumatorio $\sum_j^{n/2} \left(2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right)$ se conoce como potencial de Fock y es la forma en la que se modeliza la repulsión interelectrónica entre el electrón i y los restantes $n - 1$ electrones j dentro de la teoría Hartree-Fock. Este potencial promedia la distribución de carga de los electrones j con la que se obtiene una nube de carga homogénea con la que interacciona el electrón i . Si al potencial de Fock le sumamos la energía cinética de los electrones y la atracción núcleo-electrón (h^{core}), se obtiene el operador de Fock:

$$\hat{f}_i(1) = \hat{h}_i^{core}(1) + \sum_j^{n/2} \left(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) \quad (2.24)$$

Si se multiplica por la derecha por $\psi_j^*(1)$ y se integra respecto a las coordenadas del electrón 1, se obtiene la matriz de Fock

$$\mathbf{F}_{ij} = \langle \psi_j(1) | \hat{f}_i(1) | \psi_i(1) \rangle \quad (2.25)$$

lo que permite reescribir (2.20) en forma matricial:

$$\mathbf{F}\psi = \mathbf{E}\psi \quad (2.26)$$

donde \mathbf{E} no es una matriz diagonal. Sin embargo, como para una función de onda monodeterminantal los valores esperados asociados a la misma son invariantes respecto a una transformación

unitaria de la función de onda,⁴ se puede encontrar una matriz unitaria U que diagonalice \mathbf{E} y transformar (2.26) en una ecuación de pseudoautovalores:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= U^\dagger \mathbf{E} U & \mathbf{F}' &= U^\dagger \mathbf{F} U & \psi' &= U^\dagger \psi U \\ \mathbf{F}' \psi' &= \varepsilon \psi'\end{aligned}\quad (2.27)$$

siendo ε una matriz diagonal. Así, para este nuevo conjunto de orbitales $\{\psi'_i\}$, la ecuación de Fock para un único electrón (2.20) se transforma en:

$$\hat{f}'_i(1)\psi'_i(1) = \varepsilon_i \psi'_i(1) \quad (2.28)$$

La ecuación (2.27), conocida como *ecuación de Hartree-Fock* o simplemente HF, muestra que diagonalizando la matriz de Fock se obtienen los orbitales moleculares que forman la función de onda del sistema. Sin embargo, (2.27) no es una verdadera ecuación de autovalores porque el operador de Fock depende de ψ a través de los operadores de Coulomb e intercambio. Esta dependencia provoca que la ecuación (2.27) se tenga que resolver iterativamente, ya que se necesitan unos orbitales de partida $\{\psi^{(0)}\}$ para construir el operador de Fock, $\hat{f}^{(0)}$, que se usa para resolver (2.27) y obtener un nuevo conjunto de orbitales $\{\psi^{(1)}\}$. Este nuevo conjunto de orbitales se usa para construir un nuevo operador de Fock $\hat{f}^{(1)}$ que da lugar a unos nuevos orbitales $\{\psi^{(2)}\}$. Los orbitales definen el potencial de repulsión interelectrónica a través de los operadores de Coulomb e intercambio, por lo que al mejorar los orbitales se va refinando la descripción de la repulsión interelectrónica. Las iteraciones continúan hasta que se satisfagan ciertos criterios de convergencia, de ahí que el método de Hartree-Fock también se denomine *Método de Campo Autoconsistente*, SCF en inglés. Una vez que se han convergido los orbitales, con los que se obtiene la menor energía del sistema, se construye con ellos el determinante de Slater que representa la función de onda total del sistema.

2.1.2.4. Funciones de Base y la Aproximación LCAO

La ecuación de HF, tal como está escrita en (2.27), es muy difícil de resolver. Primeramente es necesario un conjunto de orbitales de prueba $\{\psi^{(0)}\}$ para poder empezar el procedimiento iterativo, pero los orbitales moleculares (MO) no tienen forma analítica y de hecho los primeros orbitales se expresaban mediante tablas del valor de la función frente a r . En 1951, Roothaan y Hall demostraron, de forma independiente, que este problema se puede solucionar si los MOs se expresan como una combinación lineal de funciones de base.^{11,12}

$$\psi_i = \sum_s c_{is} \phi_s \quad (2.29)$$

o en forma matricial,

$$\psi = \mathbf{C}\phi \quad (2.30)$$

siendo \mathbf{C} la matriz de los coeficientes de expansión, y el conjunto $\{\phi\}$, el conjunto de funciones de base. La representación de los MOs según (2.30) es un planteamiento esencialmente químico: como una molécula está formada por átomos, un orbital molecular puede estar formado por un conjunto de orbitales atómicos. Este es el motivo por el que esta aproximación se conoce como *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* (LCAO en inglés).

HF restringido: Ecuaciones de Roothaan-Hall

La implementación que Roothaan y Hall hicieron al método HF incorporando el concepto de LCAO fue desarrollada para sistemas capa cerrada. En estos sistemas, se puede suponer que para n electrones sólo harán falta $n/2$ orbitales espaciales ψ , cada uno de ellos doblemente ocupados. Así, por cada spinorbital con función de spin α existirá el correspondiente spinorbital, con función de spin β , que tendrá un parte espacial ψ idéntica. Esta suposición se conoce como *HF*

restringido (RHF en inglés) ya que se obliga a un electrón α a compartir la misma región del espacio que otro electrón β . Si se sustituye la expansión LCAO (2.30) en la ecuación HF para un solo electrón (2.28), se obtiene:

$$\sum_s c_{is} \hat{f}_i \phi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{is} \phi_s \quad (2.31)$$

donde s hace referencia a la función de base e i , al orbital molecular.

Si se multiplica por la izquierda por ϕ_r^* y se integra

$$\sum_s c_{sr} F_{rs} = \varepsilon_i \sum_s c_{sr} S_{rs} \quad (2.32)$$

con

$$F_{rs} = \int \phi_r^* \hat{f}_i \phi_s d\tau \quad y \quad S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau \quad (2.33)$$

La expresión (2.32) se puede escribir en forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.34)$$

donde \mathbf{S} se conoce como *matriz de solapamiento*. Hay que notar que, a diferencia de (2.27), los elementos de la matriz de Fock y de solapamiento en (2.34) se calculan para las funciones de base y no para los MOs, como muestra (2.33)

Según (2.34), los coeficientes de expansión se podrían calcular diagonalizando la matriz de Fock si $S_{rs} = \delta_{rs}$, es decir, si la base fuera ortonormal. Normalmente, es muy difícil escoger un conjunto de base $\{\phi_r\}$ que sea ortonormal. Sin embargo, si se parte de un conjunto de base no ortonormal siempre es posible encontrar una transformación que convierta el antiguo conjunto de base en uno nuevo $\{\phi'_r\}$ que sea ortonormal, es decir, encontrar una matriz \mathbf{X} tal que:

$$\begin{aligned} \int \phi_r'^* \phi_s' d\tau &= \int \left[\sum_i X_{ir}^* \phi_i^* \right] \left[\sum_j X_{js} \phi_j \right] \\ &= \sum_i \sum_j X_{ir}^* \left[\int \phi_i^* \phi_j \right] X_{js} \\ &= \sum_i \sum_j X_{ir}^* S_{ij} X_{js} = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.35)$$

La última ecuación, en forma matricial,

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (2.36)$$

indica la condición que debe satisfacer la matriz \mathbf{X} para poder transformar el conjunto de base inicial $\{\phi_r\}$ en un conjunto ortonormal. Existen varias matrices que satisfacen la condición (2.36). Una de ellas es $\mathbf{S}^{-1/2}$, que da lugar a la ortogonalización simétrica o de Löwdin.¹³ Así, si transformamos tanto la matriz de Fock como la de los coeficientes

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}' \mathbf{S}^{1/2} \quad y \quad \mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' \quad (2.37)$$

(2.34) se convierte en

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}' \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' &= \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \\ \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}' \mathbf{C}' &= \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \\ \mathbf{F}' \mathbf{C}' &= \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Por tanto, mediante la diagonalización de la matriz de Fock transformada, se pueden obtener una matriz de coeficientes C' , que revirtiendo la transformación (2.37) devuelve los coeficientes C de expansión de base de los MOs. Esta implementación de Roothaan y Hall centra la importancia del método SCF en los coeficientes de expansión de base. Éstos son los que van a ir cambiando de un paso a otro. El método HF supone que cada electrón se mueve en un campo promedio generado por el resto de electrones. Al ir cambiando los coeficientes c 's entre un paso y el siguiente, ese campo promedio se va mejorando. Sin embargo, como ocurre siempre en el método HF, la implementación Roothaan-Hall necesita un conjunto inicial de coeficientes de los que partir. Generalmente, éstos se obtienen mediante otro cálculo que no requiera unos coeficientes iniciales, como el Método Extendido de Hückel o un cálculo semiempírico.

La aproximación LCAO presenta algunas ventajas a la hora de calcular la matriz de Fock a lo largo de las diferentes iteraciones. Si se expresa en términos del conjunto de base, esta matriz tiene la forma:

$$F_{rs} = \langle \phi_r(1) | \hat{h}^{core} | \phi_s(1) \rangle + \sum_j \left(2 \langle \phi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_s(1) \rangle - \langle \phi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_s(1) \rangle \right) \quad (2.39)$$

La primera de estas tres integrales no depende de los coeficientes de expansión de la base, mientras que las integrales de Coulomb e intercambio sí lo hacen. Recordando (2.22)

$$\hat{J}_j(1)\phi_s(1) = \phi_s(1) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2$$

por lo que si se sustituye $\psi_j(2)$ por su combinación lineal,

$$\hat{J}_j(1)\phi_s(1) = \phi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \phi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(2) d\tau_2 \quad (2.40)$$

por lo que la integral

$$\langle \phi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \langle rt | su \rangle \quad (2.41)$$

Por otro lado, el operador de intercambio se definió en (2.23) como:

$$\hat{K}_j(1)\phi_s(1) = \psi_j(1) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_s(2) d\tau_2$$

y siguiendo el mismo procedimiento que antes:

$$\hat{K}_j(1)\phi_s(1) = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \phi_u(1) \int \phi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_s(2) d\tau_2 \quad (2.42)$$

$$\langle \phi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \langle rt | us \rangle \quad (2.43)$$

Sustituyendo (2.41) y (2.43) en (2.39), se obtiene

$$F_{rs} = H_{rs}^{core}(1) + \sum_j \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} (2 \langle rt | su \rangle - \langle rt | us \rangle) \quad (2.44)$$

donde $2n$ es el número de electrones, m el número de funciones de base y

$$H_{rs}^{core} = \langle \phi_r(1) | \hat{h}^{core}(1) | \phi_s(1) \rangle \quad (2.45)$$

Si ahora se define la matrix densidad^I como

$$P_{tu} = 2 \sum_j^n c_{tj}^* c_{uj} \quad (2.46)$$

(2.44) se puede simplificar en

$$F_{rs} = H_{rs}^{core}(1) + \sum_t^m \sum_u^m P_{tu} \left(\langle rt|su \rangle - \frac{1}{2} \langle rt|us \rangle \right) = H_{rs}^{core} + G_{rs} \quad (2.47)$$

La representación del operador de Fock en la forma de la ecuación (2.47) agiliza mucho su cálculo a lo largo del proceso iterativo. De una iteración a otra, lo único que cambian son los coeficientes de expansión c_{rs} , es decir, la matrix densidad. Por tanto, la matrix H^{core} permanece constante durante todo el proceso al no depender de la matrix densidad y, consecuentemente, sólo hace falta evaluarla una vez. Asimismo, la matrix G , requiere las integrales $\langle rt|su \rangle$ y $\langle rt|us \rangle$ (integrales bielectrónicas de repulsión e intercambio), que como tampoco dependen de los c 's sólo se evalúan al principio del proceso. En resumen, todas las integrales necesarias para construir la matrix de Fock sólo necesitan ser calculadas en la primera iteración, lo que agiliza el ciclo SCF enormemente.

Como resumen, el procedimiento HF usando las ecuaciones de Roothaan-Hall se puede esquemmatizar como sigue:

Paso 1: Definir la molécula: especificar la geometría, las cargas de los diferentes átomos, el número $2n$ de electrones del sistema y el conjunto de funciones de base.

Paso 2: Calcular las integrales monoelectrónicas del operador H^{core} y las bielectrónicas $\langle rt|su \rangle$ y $\langle rt|us \rangle$.

Paso 3: Calcular la matrix de solapamiento según (2.33) y la matrix \mathbf{X} que la ortogonaliza con la condición (2.36).

Paso 4: Obtener un primer conjunto de coeficientes $\mathbf{C}^{(0)}$ y usar las integrales calculadas para obtener la matrix de Fock inicial $\mathbf{F}^{(0)}$.

Paso 5: Aplicar la matrix de transformación \mathbf{X} a la matrix de Fock (2.37).

Paso 6: Diagonalizar la matrix de Fock transformada \mathbf{F}' para obtener un nuevo conjunto de coeficientes transformados mejorados, $\mathbf{C}'^{(1)}$, según (2.38).

Paso 7: Deshacer la transformación de la matrix de coeficientes transformadas según (2.37) para obtener $\mathbf{C}^{(1)}$.

Paso 8: Si el cálculo no ha convergido^{II}, volver al paso 4. Si ha convergido, ya se puede construir la función de onda y calcular propiedades de interés del sistema.

^IEn una molécula de estructura capa cerrada y con una función de onda monodeterminantal, $\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^* \psi_i = 2 \sum_{irs} c_{ri}^* c_{si} \phi_r^* \phi_s = \sum_{rs} [2 \sum_i c_{ri}^* c_{si}] \phi_r^* \phi_s = \sum_{rs} P_{rs} \phi_r^* \phi_s$. Por tanto, la matrix densidad relaciona la matrix de solapamiento con la densidad electrónica

^{II}Para considerar un cálculo convergido el cambio de una cierta magnitud ha de estar por debajo de un umbral determinado. Normalmente, para el SCF se usa la matrix de densidad, \mathbf{P} , pero otros criterios como la diferencia de energía también son válidos.

HF no-restringido: Ecuaciones de Pople-Nesbet

Las ecuaciones de Roothaan-Hall asumen que hay tantos electrones con spin α como β con la restricción de que se distribuyen en parejas compartiendo el mismo orbital espacial. En química no es extraño encontrarse sistemas que no son capa cerrada. Los radicales libres son un ejemplo de ello pues tienen un número impar de electrones. Por este motivo, Pople y Nesbet desarrollaron en 1954 una serie de ecuaciones para aplicar la aproximación LCAO en el procedimiento SCF a radicales y, en general, a cualquier sistema capa abierta.¹⁴

En las ecuaciones de Pople-Nesbet los electrones de spin α y β están descritos por diferentes funciones espaciales,

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i^\alpha \alpha \\ \psi_i^\beta \beta \end{cases} \quad (2.48)$$

dividiendo los orbitales espaciales en dos subconjuntos: $\{\psi_i^\alpha\}$ y $\{\psi_i^\beta\}$. Esta suposición se conoce como *HF no-restringido* (UHF en inglés).

Introduciendo esta partición de los orbitales espaciales en la ecuación de Fock para un electrón (2.28) e integrando sobre la coordenada de spin, se obtienen dos ecuaciones de Fock análogas, una para electrones de spin α y otra para los de spin β

$$\hat{f}_i^\alpha \psi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha \quad (2.49a)$$

$$\hat{f}_i^\beta \psi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \psi_i^\beta \quad (2.49b)$$

El operador \hat{f}_i^α es el operador que determina la energía cinética, el potencial de atracción nuclear y el potencial de repulsión electrónica de un electrón situado en el orbital ψ_i^α .

$$\hat{f}_i^\alpha(1) = \hat{h}_i^{core}(1) + \sum_j^{N_\alpha} \left(\hat{J}_j^\alpha(1) - \hat{K}_j^\alpha(1) \right) + \sum_j^{N_\beta} \hat{J}_j^\beta(1) \quad (2.50)$$

siendo N_α el número de electrones de spin α y N_β , los de spin β y

$$\hat{J}_j^\alpha(1) \psi_i^\alpha(1) = \psi_i^\alpha(1) \int \psi_j^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(2) d\tau_2 \quad (2.51a)$$

$$\hat{J}_j^\beta(1) \psi_i^\beta(1) = \psi_i^\beta(1) \int \psi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\beta(2) d\tau_2 \quad (2.51b)$$

$$\hat{K}_j^\alpha(1) \psi_i^\alpha(1) = \psi_j^\alpha(1) \int \psi_j^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^\alpha(2) d\tau_2 \quad (2.52a)$$

$$\hat{K}_j^\beta(1) \psi_i^\beta(1) = \psi_j^\beta(1) \int \psi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^\beta(2) d\tau_2 \quad (2.52b)$$

Un electrón α experimenta una repulsión coulombiana tanto con electrones α como con electrones β , de ahí que también aparezca \hat{J}_j^β en (2.50). Sin embargo, el operador de intercambio sólo actúa en electrones del mismo spin, por lo que \hat{K}_j^β no se encuentra presente. Con este razonamiento se puede definir el correspondiente operador de Fock para electrones β :

$$\hat{f}_i^\beta(1) = \hat{h}_i^{core}(1) + \sum_j^{N_\beta} \left(\hat{J}_j^\beta(1) - \hat{K}_j^\beta(1) \right) + \sum_j^{N_\alpha} \hat{J}_j^\alpha(1) \quad (2.53)$$

De las definiciones (2.50) y (2.53) se ve que los dos operadores de Fock están acoplados ya que \hat{f}_i^α depende de los $\{\psi_i^\beta\}$ a través de \hat{J}_j^β y viceversa. Esto tiene sentido ya que en las moléculas los electrones de spin α no son indiferentes a la presencia de electrones con spin β sino que interactúan con ellos, por lo que estas ecuaciones han de estar relacionadas de alguna manera.

Si ahora se introduce la aproximación LCAO:

$$\psi_i^\alpha = \sum_r^{N_\alpha} c_{ri}^\alpha \phi_r \quad (2.54a)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_r^{N_\beta} c_{ri}^\beta \phi_r \quad (2.54b)$$

y siguiendo los mismos pasos usados en la deducción de las ecuaciones de Roothaan-Hall, se llega a las ecuaciones de Pople-Nesbet:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\epsilon}^\alpha \quad (2.55a)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\epsilon}^\beta \quad (2.55b)$$

donde se ha aplicado la matriz de ortonormalización \mathbf{X} .

Se pueden definir sendas matrices densidad

$$P_{tu}^\alpha = \sum_j^{N_\alpha} c_{tj}^{\alpha*} c_{uj}^\alpha \quad (2.56a)$$

$$P_{tu}^\beta = \sum_j^{N_\beta} c_{tj}^{\beta*} c_{uj}^\beta \quad (2.56b)$$

y la matrix densidad total

$$P_{tu}^{Tot} = P_{tu}^\alpha + P_{tu}^\beta \quad (2.57)$$

para describir las ecuaciones de Pople-Nesbet en función de integrales de funciones de base

$$\begin{aligned} F_{rs}^\alpha &= H_{rs}^{core} + \sum_t \sum_u P_{tu}^\alpha (\langle rt|su \rangle - \langle rt|us \rangle) + \sum_t \sum_u P_{tu}^\beta \langle rt|su \rangle \\ &= H_{rs}^{core} + \sum_t \sum_u (P_{tu}^{Tot} \langle rt|su \rangle - P_{tu}^\alpha \langle rt|us \rangle) \end{aligned} \quad (2.58a)$$

$$\begin{aligned} F_{rs}^\beta &= H_{rs}^{core} + \sum_t \sum_u P_{tu}^\beta (\langle rt|su \rangle - \langle rt|us \rangle) + \sum_t \sum_u P_{tu}^\alpha \langle rt|su \rangle \\ &= H_{rs}^{core} + \sum_t \sum_u (P_{tu}^{Tot} \langle rt|su \rangle - P_{tu}^\beta \langle rt|us \rangle) \end{aligned} \quad (2.58b)$$

donde ahora las ecuaciones de Pople-Nesbet (2.55a) y (2.55b) se encuentra acopladas a través de la matrix de densidad total. Gracias a este acoplamiento, no se puede obtener un campo auto-consistente para la ecuación (2.55a) sin estar obteniéndolo al mismo tiempo para (2.55b). Así, el algoritmo para el procedimiento UHF es el mismo para el descrito para el RHF con la salvedad de que se necesitan dos conjuntos de coeficientes y las matrices a diagonalizar son \mathbf{F}^α o \mathbf{F}^β en lugar de \mathbf{F} .

2.1.2.5. Interpretación de los Resultados del Método HF

Una vez convergido con éxito el SCF, ya sea en su formulación restringida o no restringida, se obtiene una matriz de coeficientes \mathbf{C} con la que se obtiene un conjunto de orbitales óptimos $\{\psi_i\}$ que minimizan la energía del sistema. Estos orbitales, que diagonalizan la matriz de Fock, reciben el nombre de *canónicos*. En contra de lo que se podría esperar, los orbitales canónicos no corresponden a la idea química de concentrar la carga sobre o entre un número reducido de

núcleos como si de pares electrónicos se trataran, sino que en general se encuentran deslocalizados sobre todo el sistema. Para obtener orbitales más cercanos al concepto de pares solitarios y de enlace hay que recurrir a *métodos de localización*.¹⁰ Estos métodos se basan en que una transformación unitaria no afecta a los valores esperados de la función de onda. Por tanto, mediante transformaciones unitarias se pueden obtener orbitales localizados en zonas específicas del sistema sin afectar al resultado final. Muchos métodos se han propuesto para ello, aunque quizá el más destacado sea el método de localización de Boys,¹⁵ basado en minimizar la distancia entre los electrones (o maximizar la repulsión interelectrónica) para que los orbitales se compactan lo máximo posible. Sin embargo, debido a que estas transformaciones de localización no afectan a la energía del sistema, ninguno de estos métodos da un resultado mejor que otro y cualquier conjunto de orbitales localizados es igualmente válido, por lo que sólo hay que darles un valor relativo.

Sin embargo, los orbitales canónicos tienen una propiedad interesante que no presenta ningún otro conjunto de orbitales: son funciones propias del operador de Fock. Así, cada uno de estos orbitales tiene asociado un autovalor $\{\varepsilon_i\}$ que, según el teorema de Koopmans,¹⁶ es la energía que hace falta para quitar un electrón situado en dicho orbital: es la energía de un electrón en dicho orbital. Según esta definición parecería que, en la aproximación RHF, la energía total del sistema vendría dada por:

$$E = 2 \sum_i^n \varepsilon_i \quad (2.59)$$

donde $2n$ es el número total de electrones. Sin embargo, este valor sobreestima la energía del sistema. En un sistema de dos electrones, ε_1 contendría la energía cinética y potencial nuclear del electrón 1 más la repulsión entre los electrones 1 y 2. ε_2 sería la energía cinética y de atracción nuclear del electrón 2 más la repulsión entre los electrones 1 y 2. Por tanto $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ considera la repulsión internuclear dos veces y, por ende, también lo hace la expresión (2.59). Por este motivo, la energía total de un sistema al nivel HF viene dada por:

$$E_{HF} = 2 \sum_i^n \varepsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^n \varepsilon_i + \sum_i^n H_i^{core} \quad (2.60)$$

que introduciendo la aproximación LCAO se convierte en

$$E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i + \sum_r^m \sum_s^m P_{rs} H_{rs}^{core} \quad (2.61)$$

siendo m el número de funciones de base.

De manera análoga, para el caso UHF:

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_\alpha} \varepsilon_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\beta} \varepsilon_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\alpha} H_i^{core} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\beta} H_i^{core} \quad (2.62)$$

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_\alpha} \varepsilon_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\beta} \varepsilon_i^\beta + \sum_r^m \sum_s^m P_{rs}^{Tot} H_{rs}^{core} \quad (2.63)$$

2.1.3. Métodos Post-HF: Correlación Electrónica

2.1.3.1. La Correlación Electrónica

La aproximación LCAO simplifica y aumenta de manera notable la eficiencia del método HF. Esta aproximación es exacta cuando el conjunto de funciones de base $\{\phi_i\}$ en el que se expanden

los orbitales moleculares es un conjunto completo, lo cual sólo es posible si hay infinitas funciones de base. Sin embargo, un conjunto con infinitos elementos es imposible de manejar en la práctica, por lo que en realidad siempre se trabaja con conjuntos finitos que introducen cierto error en el cálculo. A medida que se aumenta el tamaño del conjunto de base, este error es menor y el cálculo se hace más preciso hasta que llega un momento en el que la energía prácticamente no cambia al aumentar el número de funciones de base y dicho conjunto se puede considerar como completo. En la Figura 2.1, se muestra cómo un cálculo RHF en la molécula de H_2 converge a un valor de

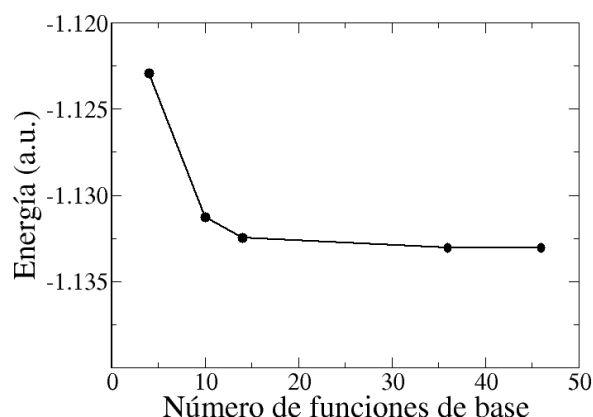


Figura 2.1: Dependencia de la Energía de la molécula H_2 al nivel RHF con el número de funciones de base

- 1.13307 a.u.: este valor de la energía con un conjunto completo de base se denomina *límite HF*. Sin embargo, la energía exacta para la molécula de hidrógeno es de - 1.17288 a.u.: esta diferencia entre el límite HF y la energía exacta del sistema es lo que se conoce como *energía de correlación*:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{límite\ HF} \quad (2.64)$$

Hay que recordar que el método HF considera la densidad electrónica del sistema como una nube de carga homogénea. Sin embargo la densidad electrónica de un sistema dista mucho de ser homogénea. En primer lugar, hay que tener en cuenta que el movimiento de los electrones está correlacionado, es decir, los electrones no se mueven independientemente sino que el movimiento de unos afecta a los otros. Este hecho da lugar a la *correlación dinámica*, en la que se distinguen:¹⁷

Correlación radial o in-out: Si un electrón se acerca al núcleo, provocará que otros se alejen de él.

Correlación angular o left-right: Si un electrón se coloca a la izquierda del núcleo, provocará que otros se sitúen a la derecha del mismo.

La interacción coulombiana es, en parte, el origen de la correlación dinámica, ya que por ésta un electrón estará alejado lo más posible del resto. Se dice que un electrón genera un *hueco de Coulomb* a su alrededor ya que, en virtud de esta repulsión electrostática, se puede asegurar que en un entorno alrededor de un electrón no se encontrará un segundo. Sin embargo, aunque los electrones no estuvieran cargados, también se repelerían entre ellos de cierta manera. Por el principio de exclusión de Pauli, dos electrones del mismo spin no pueden ocupar la misma región del espacio, por lo que tenderán a alejarse. Así, cada electrón también genera a su alrededor un *hueco de Fermi* en cuyo interior no habrá un segundo electrón con su mismo spin. Debido a la existencia de estas dos clases de *huecos*, el concepto de campo promedio falla. Es por eso por lo que las ecuaciones de Hartree-Fock no tienen en cuenta la correlación dinámica.

Sin embargo, hay otra fuente de error en la aproximación HF que contribuye a la energía de correlación. Hay situaciones en donde una única configuración electrónica no es suficiente para describir el sistema, como ocurre cuando dos o más estados están degenerados en energía. Para ello, hay que usar varios determinantes, cada uno representativo de cada configuración electrónica, siendo la función de onda total una combinación lineal de todas esas combinaciones. Tales situaciones no se describen correctamente dentro de la teoría HF pues supone que la función de onda está descrita por un único determinante de Slater. El error introducido por esta aproximación monoconfiguracional a la función de onda se conoce como *correlación no-dinámica*.

En resumen, debido a las aproximaciones implícitas la aproximación Hartree-Fock ésta no obtiene una solución lo suficientemente precisa de la ecuación de Schrödinger. No obstante, es capaz de resolverla mediante una estrategia brillante, por lo que, lejos de desecharla, se ha usado como punto de partida para desarrollar métodos que sí incluyan la correlación electrónica; esta nueva familia de métodos se denomina, consecuentemente, *métodos Post-HF*.

2.1.3.2. Interacción de Configuraciones

El método HF representa la función de onda con un único determinante de Slater. Sin embargo, según la ecuación (2.12) una función polieletrónica se puede representar exactamente como una combinación lineal de determinantes de Slater contruidos con orbitales monoeléctronicos. En base a esto se puede expandir la función de onda como una suma de determinantes, lo que resulta en una inclusión de energía de correlación en el cálculo.

Para construir el determinante HF sólo se usan los MOs de más baja energía. Estos orbitales reciben el nombre de *ocupados*. Sin embargo, como generalmente se tienen más funciones de base, y por tanto más MOs, que electrones para ocuparlos, a nivel HF hay muchos orbitales que no albergan electrones: son los orbitales *virtuales*. Así, es posible construir nuevos determinantes quitando electrones de orbitales ocupados y poniéndolos en orbitales virtuales. Un determinante construido de esta manera representa una excitación electrónica. Si se excita un electrón de un spinorbital χ_a a otro χ_r se trata de una monoexcitación, representada como Ψ_a^r . Si se excitan dos electrones desde χ_a y χ_b hasta χ_r y χ_s , será una diexcitación, Ψ_{ab}^{rs} , y así sucesivamente. En principio, se pueden excitar tantos electrones como se desee, aunque cuanto mayor sea el grado de excitación, menor será su contribución a la función de onda del estado fundamental del sistema debido a la diferencia creciente de energía entre el fundamental y las excitaciones.

El método de *Interacción de Configuraciones* (CI en inglés)^{18,19} incluye determinantes excitados en la función de onda. Este método se basa en que se puede mejorar la función de onda HF (Ψ_{HF}) si no se confina a los electrones a ocupar los orbitales de menor energía sino que se les permite ocupar orbitales virtuales, de manera que tengan una mayor libertad de movimiento. Consecuentemente, la nueva función de onda se construye como una combinación lineal de diferentes determinantes excitados

$$\Phi = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (2.65)$$

donde suponer $\Psi_0 \equiv \Psi_{\text{HF}}$ sólo tiene sentido cuando Ψ_{HF} represente más del 90 % de la función de onda total Φ , lo que sucede en gran número de casos.

No obstante, en este desarrollo de la función de onda no se usan todos los determinantes posibles. Debido a la ortonormalidad de las funciones de spin, determinantes que tengan un spin diferente al de la función de onda no participarán en la expansión CI (2.65). Asimismo, como estados de diferente simetría no acoplan, determinantes que tengan una simetría diferente a la de la función de onda Φ tampoco estarán incluidos en este desarrollo. Este conjunto de determinantes

con la misma simetría espacial y de spin que la función de onda se denominan *configuraciones adaptadas a la simetría* o *funciones de estado de configuración* (CSF en inglés), y son los que están incluidos en la expansión CI.

Si se usan todos las CSFs generados a partir de un conjunto de funciones de base, el desarrollo de la función de onda se conoce como *CI completo* o *full CI*. La función de onda *full CI* es exacta dentro del subespacio expandido por la base, luego cuanto más cercana sea la base a un conjunto completo, más se aproximará a la función exacta.

Para calcular la energía de la función de onda *full CI*, se empieza imponiendo la normalización intermedia a la función de onda:

$$\langle \Phi | \Psi_0 \rangle = 1 \quad (2.66)$$

La ecuación de Schrödinger asociada a la función de onda Φ vendrá dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi = \mathcal{E}_0\Phi \quad (2.67)$$

donde \mathcal{E}_0 es la energía exacta del estado fundamental sistema. Si E_0 es la energía HF del determinante HF, podemos restar a la ecuación anterior la cantidad $E_0\Phi$ y obtener

$$(\hat{\mathcal{H}} - E_0)\Phi = (\mathcal{E}_0 - E_0)\Phi \quad (2.68)$$

siendo la diferencia entre la energía exacta y la energía HF la energía de correlación, E_{corr} . Si ahora se multiplica por Ψ_0^* y se integra:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} - E_0 | \Phi \rangle = \langle \Psi_0 | E_{corr} | \Phi \rangle \quad (2.69)$$

que aplicando la condición de normalización intermedia

$$E_{corr} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} - E_0 | \Phi \rangle \quad (2.70)$$

Si ahora se desarrolla la función de onda y se tiene en cuenta las reglas de Slater-Condon y que los diferentes determinantes son ortogonales entre sí al usar orbitales canónicos

$$\begin{aligned} E_{corr} &= \left\langle \Psi_0 \left| \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right| \Psi_{HF} + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi_0 \left| \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right| \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \right\rangle = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

Según esta ecuación, parecería que la energía de correlación del estado fundamental sólo depende de las diexcitaciones. Es cierto que, en virtud de las reglas de Slater-Condon y el teorema de Brillouin^{III}, el estado fundamental sólo interacciona *directamente* con las diexcitaciones a través del hamiltoniano. Sin embargo, como las monoexcitaciones inteaccionan con las diexcitaciones, las primeras influyen *indirectamente* en la energía de correlación del estado fundamental. Esto se puede demostrar fácilmente si la ecuación (2.68) se premultiplica por $\langle \Psi_a^r |$ en lugar de por $\langle \Psi_0 |$:

$$\langle \Psi_a^r | \hat{\mathcal{H}} - E_0 | \Phi \rangle = \langle \Psi_a^r | E_{corr} | \Phi \rangle = c_a^r E_{corr} \quad (2.72)$$

^{III}Por el teorema de Brillouin,²⁰ $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_a^r \rangle = 0$, por lo que incluir únicamente las primeras excitaciones no mejora la energía del estado fundamental. Por otro lado, según las reglas de Slater-Condon, la integral $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle$ se anula cuando Ψ y Ψ' difieren en más de dos elementos, por lo que el estado fundamental no puede interaccionar con determinantes de un grado de excitación mayor de dos

y por tanto

$$c_a^r E_{corr} = \sum_{ct} c_c^r \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c < d < e \\ t < u < v}} c_{cde}^{tuv} \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_{cde}^{tuv} \rangle \quad (2.73)$$

Para que las monoexcitaciones interactúen con las triples a través del hamiltoniano, sus determinantes no deben diferir en más de dos elementos, por lo que a tiene que ser igual a c , d , o e y r , igual a t , u o v , y así:

$$c_a^r E_{corr} = \sum_{ct} c_c^r \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{a < d < e \\ r < u < v}} c_{ade}^{ruv} \langle \Phi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_{ade}^{ruv} \rangle \quad (2.74)$$

Esta expresión relaciona los coeficientes de las diexcitaciones con los de las excitaciones simples y triples. Este proceso se podría repetir si se premultiplica por determinantes cada vez más excitados para ver al final que todos los determinantes tienen una contribución a la energía de correlación del estado fundamental. Si se definen los elementos de la matriz hamiltoniana $H_{mn} = \langle \Psi_m | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_n \rangle$ y $\Psi_m = \Psi_{HF}$, y Ψ_n el resto de determinantes posibles que se pueden generar, este procedimiento es equivalente a resolver la ecuación secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_0 & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E_0 & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN} - E_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.75)$$

Si N son todas las CSFs que se pueden generar por un conjunto de base determinando, al resolver esta ecuación secular se obtendría la energía *full CI*. No obstante, debido al enorme número de CSFs que se pueden formar, la formulación *full CI* sólo es aplicable a sistemas pequeños. De hecho, para sistemas de tamaño razonable el número de determinantes que surgen en la expansión CI es demasiado grande cuando se incluyen triexcitaciones o excitaciones de mayor orden, por lo que en la práctica la expansión CI se trunca para incluir únicamente las di- (CID) o mono- y diexcitaciones (CISD). Comparadas con las excitaciones dobles, el número de monoexcitaciones es muy pequeño, por lo que, aunque la inclusión de las últimas no afecta mucho al resultado de la energía, no supone un gran aumento del esfuerzo computacional. Cuando el determinante HF representa al menos el 90 % de la función de onda total del sistema, el 10 % restante es lo que origina la correlación electrónica. Gran parte de ésta se podrá recuperar incluyendo las dobles excitaciones, que interactúan directamente con el Ψ_{HF} . Algo más se puede recuperar si se incluyen las simples. Se podría seguir incluyendo excitaciones triples, cuádruples, ..., pero la cantidad de correlación que quedaría una vez consideradas las simples y dobles excitaciones es muy pequeña, por lo que a efectos prácticos se puede considerar CISD como *full CI*. Hay que recalcar que esta afirmación sólo es válida para cuando el Ψ_{HF} tiene un peso mayor del 90 % en la función de onda total, lo que suele ocurrir, no obstante, en un gran número de ocasiones.

Sin embargo, uno de los principales problemas de los métodos CI truncados es que no son *consistentes en tamaño*.²¹ Un método es consistente en tamaño cuando hay una proporción entre la energía que predice y el número de partículas que forman el sistema. Así, si un sistema está formado por dos monómeros que no interactúan, un método consistente en tamaño debe predecir una energía del conjunto igual a la suma de la energía que predice para ambos monómeros de manera aislada. Este no es el caso de los métodos CI truncados. Supongamos dos átomos de helio, He_A y He_B , que dentro del subespacio expandido por los orbitales 1s y 2s tendrán una función de onda:

$$\Psi_{HF, A} = \|1s_A(1)1\bar{s}_A(2)\| \quad \Psi_{HF, B} = \|1s_B(3)1\bar{s}_B(4)\| \quad (2.76)$$

y haciendo una CID,

$$\Phi_A = c_0 \|1s_A(1)1\bar{s}_A(2)\| + c_D \|2s_A(1)2\bar{s}_A(2)\| \quad (2.77a)$$

$$\Phi_B = c_0 \|1s_B(3)1\bar{s}_B(4)\| + c_D \|2s_B(3)2\bar{s}_B(4)\| \quad (2.77b)$$

Si ambos átomos están suficientemente separados como para considerar que no interaccionan, la función de onda del conjunto se puede expresar como el producto de las funciones de onda individuales:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_A \Phi_B = (c_0 \|1s_A(1)1\bar{s}_A(2)\| + c_D \|2s_A(1)2\bar{s}_A(2)\|) \\ &\quad \times (c_0 \|1s_B(3)1\bar{s}_B(4)\| + c_D \|2s_B(3)2\bar{s}_B(4)\|) \\ &= c_0^2 \|1s_A(1)1\bar{s}_A(2)1s_B(3)1\bar{s}_B(4)\| + c_0 c_D \|1s_A(1)1\bar{s}_A(2)2s_B(3)2\bar{s}_B(4)\| \\ &\quad + c_D c_0 \|2s_A(1)2\bar{s}_A(2)1s_B(3)1\bar{s}_B(4)\| + c_D^2 \|2s_A(1)2\bar{s}_A(2)2s_B(3)2\bar{s}_B(4)\| \end{aligned} \quad (2.78)$$

El último sumando corresponde a una cuádruple excitación del dímero de He₂, que no se incluiría en un cálculo CID en este sistema. Por tanto, los átomos de helio separados están descritos a un mayor nivel que cuando se consideran como un dímero y, en consecuencia, no se cumple que la suma de su energía al nivel CID sea igual a la energía CID del dímero de He₂.

2.1.3.3. La Aproximación de Møller-Plesset a la Correlación Electrónica

El método de Møller-Plesset se basa en aplicar la teoría de perturbaciones a la función de onda Ψ_{HF} para recuperar la mayor cantidad posible de correlación electrónica. La teoría de perturbaciones supone que si se conoce la solución exacta de un sistema modelo, entonces un sistema más complejo y similar a éste se puede considerar como una versión alterada del sistema más simple. Sin embargo, este tratamiento supone implícitamente que la alteración (perturbación) ha de ser pequeña.

Teoría de Perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger

Se considera un sistema para el que se conoce con exactitud el operador hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}^0$ que lo describe y un conjunto completo de funciones ortonormales $\{\Phi_i\}$ solución de la ecuación de Schrödinger.¹⁰

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \Phi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Phi_i^{(0)} \quad (2.79)$$

donde los superíndices 0 se refieren al sistema no perturbado. A partir de éste, un sistema perturbado con un potencial \hat{V} tendrá un hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda \hat{V} \quad (2.80)$$

donde λ mide la extensión de la perturbación: si $\lambda = 0$, el sistema perturbado es el mismo que el sistema sin perturbar. Si se expanden la función de onda y la energía del sistema perturbado en una serie de potencias de λ :

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + \lambda \Phi_i^{(1)} + \lambda^2 \Phi_i^{(2)} + \dots \quad (2.81)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2.82)$$

donde $\Phi_i^{(k)}$ y $E_i^{(k)}$ representan las correcciones a orden k de la función de onda y la energía:

$$\Phi_i^{(k)} = \frac{\partial^k \Phi_i^{(0)}}{\partial \lambda^k} \quad E_i^{(k)} = \frac{\partial^k E_i^{(0)}}{\partial \lambda^k} \quad (2.83)$$

Con esta expansión la ecuación de Schrödinger del sistema perturbado se vuelve:

$$\begin{aligned} (\hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{V}) (\Phi_i^{(0)} + \lambda \Phi_i^{(1)} + \lambda^2 \Phi_i^{(2)} + \dots) = \\ (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (\Phi_i^{(0)} + \lambda \Phi_i^{(1)} + \lambda^2 \Phi_i^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.84)$$

Para que se cumpla esta igualdad, ha de verificarse para cada una de las potencias de λ , lo que lleva a:

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \Phi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Phi_i^{(0)} \quad \text{para } \lambda^0 \quad (2.85)$$

$$\hat{V} \Phi_i^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}^0 \Phi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Phi_i^{(0)} \quad \text{para } \lambda^1 \quad (2.86)$$

$$\hat{V} \Phi_i^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^0 \Phi_i^{(2)} = E_i^{(1)} \Phi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \Phi_i^{(0)} + E_i^{(1)} \Phi_i^{(2)} \quad \text{para } \lambda^2 \quad (2.87)$$

y así sucesivamente. Cada una de las ecuaciones anteriores permite definir los diferentes órdenes de perturbación en base al exponente de λ . Por tanto la primera, (2.85), corresponde al sistema sin perturbar, pues a orden cero no existe perturbación. Si en la ecuación a primer orden (2.86) se multiplica por $\langle \Phi_i^{(0)} |$

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle + \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^0 | \Phi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (2.88)$$

Como $\hat{\mathcal{H}}^0$ es hermítico,

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^0 | \Phi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle \quad (2.89)$$

y el conjunto de funciones es ortonormal, $\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle = 1$, con lo que

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (2.90)$$

que da la expresión de la corrección a primer orden de la energía del sistema perturbado. Curiosamente, la corrección de la energía a primer orden es el valor esperado del potencial de perturbación \hat{V} aplicado a las funciones de onda del sistema sin perturbar, por lo que es muy fácil obtenerla. En general, la corrección de orden k -ésimo de la energía se obtiene a partir de la corrección de orden $k-1$ a la función de onda

$$E_i^{(k)} = \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(k-1)} \rangle \quad (2.91)$$

Una vez conocidas las correcciones de la energía hasta un orden k , la energía del sistema perturbado a ese nivel viene dada por la del sistema sin perturbar más todas las correcciones hasta el nivel k calculado:

$$E_i = E_i^{(0)} + \sum_n^k E_i^{(n)} \quad (2.92)$$

Partiendo nuevamente de la ecuación de la perturbación a primer orden (2.86) pero multiplicándola esta vez por $\langle \Phi_j^{(0)} |$

$$\langle \Phi_j^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle + \langle \Phi_j^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^0 | \Phi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (2.93)$$

En esta ecuación aparece la integral

$$\langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle = c_j^{(1)} \quad (2.94)$$

que se puede considerar como el coeficiente de proyección de la corrección a primer orden de la función i sobre otra función j del sistema sin perturbar. Calculando la expresión de dicho coeficiente de proyección se puede obtener la función de onda del sistema corregida a primer orden. Aplicando las condiciones de ortonormalidad y hermiticidad

$$\langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle = 0 \quad \langle \Phi_j^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^0 | \Phi_i^{(1)} \rangle = E_j^{(0)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle \quad (2.95)$$

y sustituyéndolas en (2.94) y (2.93)

$$c_j^{(1)} = \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.96)$$

Como $\{\Phi_i^{(0)}\}$ es un conjunto completo de funciones, la corrección a primer orden de la función del sistema perturbado $\Phi_i^{(1)}$ se podrá expandir dentro de este conjunto, luego

$$\Phi_i^{(1)} = \sum_j c_j^{(1)} \Phi_j^{(0)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Phi_j^{(0)} \quad (2.97)$$

y así, la función de onda corregida a primer orden será

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + \Phi_i^{(1)} = \Phi_i^{(0)} + \sum_j c_j^{(1)} \Phi_j^{(0)} \quad (2.98)$$

La función de onda corregida a orden 1, permite obtener la corrección de la energía a segundo orden

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Phi_j^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.99)$$

Como $\{\Phi_i^{(0)}\}$ es un conjunto completo de funciones, tiene infinitos elementos, por lo que averiguar la función de onda a primer orden o mayores y la corrección a la energía para órdenes mayores de dos implica un sumatorio sobre infinitos términos. En la práctica hay que restringir el tratamiento a conjuntos finitos y, por tanto, no completos, lo que incluye un error adicional que hay que considerar.

Aplicación de la Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset

La aplicación de la teoría de perturbaciones al cálculo de la correlación electrónica fue realizado por Møller y Plesset en 1934,²² aunque hubo que esperar cuarenta años hasta que Binkley y Pople implementaran un algoritmo que hiciera práctico este método.²³

En el desarrollo de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, el primer paso es modelizar un sistema de referencia no-perturbado del que se conoce su hamiltoniano de forma exacta. Este hamiltoniano es el que se toma después como referencia para el sistema perturbado, por lo que su estimación correcta es el paso más importante de cualquier método perturbativo y va a determinar la precisión final del método perturbativo. En la derivación de su método, Møller y Plesset tomaron como hamiltoniano de orden cero la suma de operadores de Fock:

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = \sum_i \hat{f}_i \quad (2.100)$$

por lo que la función de onda a orden cero es la función de onda HF y la energía a orden cero, la suma de las energías de los spinorbitales canónicos:

$$\Phi_i^{(0)} = \Psi_{\text{HF}} \quad E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (2.101)$$

Sin embargo, la suma de los autovalores ε_i considera dos veces la repulsión interelectrónica v_{HF} . Por tanto, para que $\hat{\mathcal{H}}^0$ sea el hamiltoniano exacto de la molécula, la corrección \hat{V} a aplicar debe ser:

$$\hat{V} = -2v_{\text{HF}} + \hat{V}_{\text{ee}} = -2 \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.102)$$

donde \hat{V}_{ee} es el potencial exacto que describe la repulsión interelectrónica. Sabiendo cuál es la perturbación, se puede conocer la corrección a primer orden de la energía, que de acuerdo con (2.90) viene dada por:

$$\begin{aligned} E_i^{(1)} &= \left\langle \Phi_i^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle = \left\langle \Psi_{\text{HF}} \left| -2 \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_{\text{HF}} \right\rangle \\ &= - \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle = - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle \end{aligned} \quad (2.103)$$

y, por tanto, la energía corregida a primer orden es:

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle = E_{\text{HF}} \quad (2.104)$$

Curiosamente, la teoría Møller-Plesset a primer orden (MP1) coincide con el tratamiento HF, lo que a su vez muestra que el método HF es correcto hasta primer orden, afirmación que, en general, es válida para cualquier método variacional. Por tanto, para empezar a incluir correlación electrónica, la perturbación MP debe llevarse a un orden mayor que uno.

La corrección de la energía a segundo orden (2.99) está dada por:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\left| \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

donde la función $\Phi_i^{(0)}$ se ha definido como el determinante HF. ¿Y $\Phi_j^{(0)}$? Si se desarrolla el numerador de la expresión (2.99) con la condición de que se usan orbitales canónicos para representar la función de onda

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle &= \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \hat{\mathcal{H}} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle - \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \sum_i \hat{f}_i \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle \\ &= \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \hat{\mathcal{H}} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle - \sum_i \varepsilon_i \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \Phi_i^{(0)} \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (2.105)$$

Como se usan orbitales canónicos, $\Phi_i^{(0)}$ es función propia del operador de Fock. El segundo de estos términos es siempre cero ya que $\Phi_i^{(0)}$ y $\Phi_j^{(0)}$, al ser dos vectores propios no degenerados de la matriz de Fock, son ortonormales. Si $\Phi_j^{(0)}$ fuera una monoexcitación, el primer término también sería cero debido al teorema de Brillouin.²⁰ Tampoco puede tratarse de una excitación triple o de orden superior, ya que por la naturaleza bipartícula del $\hat{\mathcal{H}}$ estos estados no interaccionan con el

estado fundamental a través del hamiltoniano.^{8,9} La única alternativa es que $\Phi_j^{(0)}$ se trate de una diexcitación:

$$\Phi_j^{(0)} = \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.106)$$

Como $E_i^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i$, aplicando el teorema de Koopmans¹⁶ se obtiene que

$$E_i^{(0)} - E_j^{(0)} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s \quad (2.107)$$

Substituyendo (2.106) y (2.107) en la expresión para la corrección de la energía a segundo orden está dada por:

$$E_i^{(2)} = \sum_{\substack{a < r \\ b < s}} \frac{\left| \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \sum_{\substack{a < r \\ b < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.108)$$

con las restricciones $a < b$ y $r < s$ para no contar dos veces la misma diexcitación. Una vez conocida la corrección, la energía MP2 es:

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + E_i^{(2)} \quad (2.109)$$

El método MP2 recupera del orden del 80 – 90 % de la correlación electrónica.¹⁰ Para conseguirlo combina la Ψ_{HF} con otros determinantes diexcitados:

$$\Phi_i^{(1)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.110)$$

$$\Phi_{\text{MP2}} = \Psi_{\text{HF}} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.111)$$

donde los coeficientes de expansión son

$$c_{ab}^{rs} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_0 - E_{ab}^{rs}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle ab || rs \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.112)$$

Al incluir configuraciones diexcitadas, se permite a los electrones que se muevan en una mayor región del espacio y, por tanto, la nube electrónica se relaja y se repelen menos. Además, se observa que la contribución del estado diexcitado en la función de onda final c_{ab}^{rs} es inversamente proporcional a la separación energética entre este estado y el fundamental, lo que tiene sentido ya que cuanto más alejado esté en energía con respecto al fundamental, menos contribuirá.

Sin embargo, el método Møller-Plesset puede llevarse más allá de segundo orden, que se conocen como: MP3,^{24,25} MP4,²⁶ MP5,²⁷ MP6,²⁸ ... Según aumenta el nivel de perturbación, el resultado irá siendo más preciso pero también más costoso, pues estos métodos escalan con un factor N^7 , es decir, el número de integrales aumenta como N^7 , con N el número de funciones de base.¹⁰ De hecho, no es común ir más allá de MP4 pues presenta una buena precisión (recuperan entre el 95 – 98 % de la correlación) y tiene un coste ya muy elevado.

2.1.3.4. El Método Coupled-Cluster

El método *Coupled-Cluster*²⁹ (CC) está relacionado con la Interacción de Configuraciones y con la Teoría de Perturbaciones. El primero de ellos se basa en expresar la función de onda como una combinación de determinantes creados por excitación de uno o varios determinantes de

referencia. Si el determinante HF tiene un peso muy elevado en la expansión CI, $\Psi_0 \equiv \Psi_{\text{HF}}$. En este contexto, se puede definir un operador de monoexcitación

$$\hat{C}_1 = \sum_{a,r} c_a^r a_r^\dagger a_a \quad (2.113)$$

donde a_r^\dagger es un operador que crea un electrón en el spinorbital χ_r (*operador de creación*) y a_a , otro operador que elimina un electrón del spinorbital χ_a (*operador de aniquilación*). El operador \hat{C}_1 aplicado al determinante de referencia, produce todas las monoexcitaciones posibles:

$$\hat{C}_1 \Psi_{\text{HF}} = \sum_{a,r} c_a^r a_r^\dagger a_a \Psi_{\text{HF}} = \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r \quad (2.114)$$

Análogamente, se pueden definir operadores de di-, tri-, n -excitación, lo que permite reformular la expansión CI de la función de onda en términos de estos operadores de excitación:

$$\Phi = \hat{\Omega} \Psi_{\text{HF}} = \left(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_n \right) \Psi_{\text{HF}} \quad (2.115)$$

El operador $\hat{\Omega}$ se denomina *operador de onda* y transforma el determinante de referencia en la función de onda exacta.

En el método *Coupled-Cluster*, este operador de onda se define de la siguiente manera:

$$\hat{\Omega} = e^{\hat{T}} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.116)$$

donde al operador \hat{T} se le conoce como *operador de cluster*. Cada uno de estos operadores \hat{T}_i es análogo a los operadores \hat{C}_i ,

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r a_r^\dagger a_a \quad (2.117)$$

y a los coeficientes t_a^r se les denomina *amplitudes de cluster*.

La ventaja de usar el operador de cluster y definir el operador de onda como una exponencial se debe a que, desarrollando éste en una serie de potencias de Taylor,

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (2.118)$$

y combinando (2.117) y (2.118), podemos obtener excitaciones similares a las del caso CI (eq. (2.115))

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 & \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 & \hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \end{aligned} \quad (2.119)$$

Este muestra que, si se trunca el operador de cluster a un cierto orden, un tratamiento CC incluye excitaciones de orden mayor. Si, por ejemplo, el operador de cluster se trunca a $\hat{T} = \hat{T}_2$ (CCD), la función de onda resultante incluye todas las excitaciones dobles hasta un orden infinito pues la exponencial considera los infinitos términos de la expansión (2.118), lo que se puede denominar MP_∞D .²¹

La deducción de las ecuaciones *Coupled-Cluster* se realiza de manera parecida a como se hizo para CI. Al igual que en éste, no se pueden incluir las excitaciones a todos los órdenes y hay que truncarlas. Lo normal en CC es incluir sólo las mono y diexcitaciones en el operador de cluster, $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, que da lugar a CCSD.

$$\Phi^{\text{CCSD}} = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \Psi_0 = \left(\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \dots \right) \Psi_0 \quad (2.120)$$

con lo que

$$(\hat{\mathcal{H}} - E_0) \Phi^{\text{CCSD}} = E_{\text{corr}} \Phi^{\text{CCSD}} \quad (2.121)$$

Usando la condición de normalización intermedia y premultiplicando por Ψ_0 , se obtiene el valor de la energía de correlación:

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right| \left(\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) \Psi_0 \right\rangle = E_{\text{corr}} \quad (2.122)$$

donde hay que tener en cuenta que el determinante de referencia no interacciona con determinantes de una excitación mayor de dos. Nuevamente, como ya ocurrió en CI, la energía de correlación se obtiene mediante proyectores, por lo que al igual que éste CC no es un método variacional.

Las amplitudes de cluster se pueden estimar premultiplicando la ecuación (2.121) por determinantes excitados $\Psi_{a'}^r, \Psi_{ab'}^{rs}, \dots$

$$t_a^r E_{\text{corr}} = \left\langle \Psi_a^r \left| \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right| \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2) + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) \Psi_0 \right\rangle \quad (2.123)$$

$$t_{ab}^{rs} E_{\text{corr}} = \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \left| \hat{\mathcal{H}} - E_0 \right| \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2) + \frac{1}{3!} (\hat{T}_1^3 + 3\hat{T}_1^2\hat{T}_2) + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \right) \Psi_0 \right\rangle \quad (2.124)$$

Esto crea, por tanto, un conjunto de ecuaciones acopladas que, por lo general, se resuelven mediante un método iterativo.

Además de incorporar más correlación electrónica al incluir un orden infinito de interacción, otra ventaja del método *Coupled-Cluster* truncado es que sí es consistente en tamaño. Tomando como ejemplo otra vez el sistema He_2 , para caso CCSD, $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

$$\Phi_{\text{He}_2} = e^{\hat{T}_{\text{He}_2}} \Psi_{0, \text{He}_2} \quad (2.125)$$

$$\Phi_{\text{He}_A} = e^{\hat{T}_{\text{He}_A}} \Psi_{0, \text{He}_A} \quad \text{y} \quad \Phi_{\text{He}_B} = e^{\hat{T}_{\text{He}_B}} \Psi_{0, \text{He}_B} \quad (2.126)$$

Si dos átomos de helio están lo suficientemente separados como para no interactuar entre ellos, $\Phi_{\text{He}_2} = \Phi_{\text{He}_A} \Phi_{\text{He}_B}$, por tanto

$$\Phi_{\text{He}_A} \Phi_{\text{He}_B} = e^{\hat{T}_{\text{He}_A} + \hat{T}_{\text{He}_B}} \Psi_{0, \text{He}_A} \Psi_{0, \text{He}_B} = e^{\hat{T}_{\text{He}_A} + \hat{T}_{\text{He}_B}} \Psi_{0, \text{He}_2} \quad (2.127)$$

y como $\hat{T}_{\text{AB}} = \hat{T}_A + \hat{T}_B$

$$\Phi_{\text{He}_A} \Phi_{\text{He}_B} = \Phi_{\text{He}_2} \quad (2.128)$$

que conduce a

$$E_{\text{He}_2} = E_{\text{He}_A} + E_{\text{He}_B} \quad (2.129)$$

El método CCSD escala con el número de bases con un factor N^6 , con lo que tiene el mismo coste computacional que el CISD pero con un resultado más preciso al considerar más excitaciones. También se podrían incluir el operador \hat{T}_3 , lo que define el CCSDT. Este método, sin embargo, tiene un coste computacional que escala según N^8 , lo que lo hace sólo aplicable a sistemas pequeños. Más práctico es considerar \hat{T}_3 a través de teoría de perturbaciones: CCSD(T).³⁰ La estimación perturbativa de las excitaciones triples tiene un coste mucho menor que si se hiciera dentro del método iterativo. De esta forma, el método CCSD(T) obtiene una precisión mucho mayor que CCSD a un coste no demasiado elevado, lo que le ha convertido en un método *ab initio* de alta precisión aplicable a sistemas no muy grandes.

Un método que está íntimamente relacionado con la teoría *Coupled-Cluster* es la interacción de configuraciones cuadrática incluyendo excitaciones simples y dobles (QCISD). Originalmente fue desarrollado por Pople y colaboradores³¹ como una forma de corregir la inconsistencia en tamaño de CISD, aunque más tarde se demostró que era casi equivalente a CCSD.³² Análogamente, se ha desarrollado un QCISD(T), que incluye las excitaciones triples de la misma manera perturbativa que CCSD(T). QCISD y CCSD, así como sus derivados (T), dan por lo general resultados tan similares que al final usar uno u otro se decide por la eficacia con la que estén implementados en los diferentes programas quimicocuantos que se usen, aunque en algunos sistemas menos ordinarios el método CCSD ha resultado ser más robusto. Bien es verdad, sin embargo, que mientras que CCSD procede del truncamiento de un operador más genérico, éste no es el caso de QCISD, por lo que no se pueden incluir más excitaciones en QCISD para obtener análogos a CCSDT, CCSDTQ, ... de una manera tan sistemática como en CC.

2.2. Teoría G_n

La teoría G_n es un ejemplo de los llamados *métodos compuestos*. Estos métodos se basan en que un cálculo de alto nivel, que supondría un gran esfuerzo computacional, se puede descomponer en cálculos más sencillos, de manera que la energía final, a ese nivel mayor, es la suma de estos cálculos de menor nivel. En definitiva, se trata de obtener un método preciso pero que no requiera un gran coste computacional.

La teoría G_n tiene por objetivo obtener energías al nivel QCISD(T)/6-311+G(2df,p) a través de cálculos que no impliquen un esfuerzo computacional demasiado elevado. Para ello, Pople y colaboradores desarrollaron inicialmente la *teoría $G1$* ,³³ en donde la energía final del sistema se calcula siguiendo estos pasos:

1. Se optimiza la estructura del sistema al nivel RHF/6-31G* (UHF/6-31G* para sistemas de capa abierta) y se calculan las frecuencias armónicas de vibración.
2. Estas geometrías se mejoran reoptimizándolas con MP2 en donde se correlacionan todos los electrones, incluidos los de core, con el conjunto de base 6-31G*. Esta geometría será considerada como la estructura final del sistema.
3. Con las geometrías obtenidas en el paso 2 se realizan una serie de cálculos únicos (single-point) a un nivel de teoría mayor. A partir de ahora, todos los cálculos se realizan correlacionando sólo los electrones de valencia, es decir, bajo la aproximación de *frozen-core*. Así, sobre esta geometría MP2 se hace un cálculo Møller-Plesset a cuarto orden (MP4SDTQ) con el conjunto de base 6-311G**. Este cálculo MP4SDTQ/6-311G** se usa como punto de partida sobre el cual se irán añadiendo correcciones para obtener el nivel QCISD(T)/6-311+G(2df,p), que es el objetivo final.
4. La primera de estas correcciones se debe al efecto que tiene añadir un conjunto de funciones difusas *sp*. Este efecto se puede estimar comparando dos cálculos MP4, uno que sí incluye

funciones difusas y otro que no:

$$\Delta E(+) = E(\text{MP4/6-311+G}^{**}) - E(\text{MP4/6-311G}^{**}) \quad (2.130)$$

5. De la misma manera se puede determinar el efecto de añadir más funciones de polarización. Un conjunto de funciones de polarización $2df$ con dos funciones de tipo d y una f es más adecuado que el conjunto del cálculo de base, con un único conjunto d . Las funciones de polarización se cambian sólo para los átomos pesados.

$$\Delta E(2df) = E(\text{MP4/6-311G}(2df,p)) - E(\text{MP4/6-311G}^{**}) \quad (2.131)$$

6. También hace falta corregir las deficiencias de truncar la expansión perturbativa a cuarto orden. El método QCISD(T) permite recuperar la correlación electrónica más allá de cuarto orden.

$$\Delta E(\text{QCI}) = E(\text{QCISD(T)/6-311G}^{**}) - E(\text{MP4/6-311G}^{**}) \quad (2.132)$$

Si todas estas correcciones se añadieran a la energía $E(\text{MP4/6-311G}(d,p))$ se obtendría una energía combinada

$$\Delta E(\text{combinada}) = E(\text{MP4/6-311G}^{**}) + \Delta E(+) + \Delta E(2df) + \Delta E(\text{QCI}) \quad (2.133)$$

que en realidad es una aproximación a la energía $E(\text{QCISD(T)/6-311G}(2df,p))$ pero con un coste computacional mucho menor.

7. Sin embargo, las energías calculadas con la ecuación (2.133) son todavía insuficientes debido, principalmente, a deficiencias en el conjunto de base. Un problema importante se presenta, por ejemplo, porque la energía de correlación entre dos electrones apareados converge lentamente cuando funciones con momento angular creciente se incluyen en el conjunto de base. Para paliar estas deficiencias, Pople y colaboradores propusieron una corrección de alto nivel, $\Delta E(\text{HCL})$ que da el valor correcto de la energía electrónica para el átomo de hidrógeno:

$$\Delta E(\text{HCL}) = -0.19n_\alpha - 5.95n_\beta \quad (2.134)$$

donde -0.19 y -5.95 son constantes empíricas medidas en milihartrees, n_α , el número de electrones α y n_β , el número de electrones β . Sumando esta corrección de alto nivel con la energía combinada (2.133) se obtiene la estimación de la teoría G1 a la energía electrónica E_e .

$$E_e = \Delta E(\text{combinada}) + \Delta E(\text{HCL}) \quad (2.135)$$

8. Por último sólo falta incluir la energía del punto cero para obtener E_0 . Para ello se emplean las frecuencias obtenidas al nivel HF/6-31G* escaladas con el factor 0.8929.³⁴

$$E_0 = E_e + \text{ZPE} \quad (2.136)$$

Para comprobar la eficacia y precisión del método G1, se han comparado valores teóricos y experimentales de calores de formación a 0 K, energías de ionización, afinidades protónicas y electroafinidades. En general, los valores G1 concuerdan muy bien con los experimentales ya que en la mayoría de los compuestos estudiados se consigue una precisión que está dentro del límite de $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

No obstante, si el conjunto de moléculas se amplía, se empiezan a ver algunas deficiencias en el método. Así, por ejemplo, este método G1 no consigue dar una descripción correcta de la energía de disociación de moléculas iónicas como el LiF ($3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima) o de moléculas con multiplicidad triplete, como O_2 ($2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo) o S_2 ($2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo), así como en la separación entre triplete y singlete en sistemas como CH_2 ($2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ demasiado pequeña). También el método G1 no es capaz de describir correctamente las energías de ionización de compuestos hipervalentes como SO_2 o ClO_2 , con una discrepancia entre $6 - 8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Pople y colaboradores extendieron el método G1 para corregir esta serie de desviaciones, dando paso a la teoría G2.³⁵ En ésta, se añade una corrección Δ a la energía G1 que se computa al nivel MP2. La primera parte, Δ_1 , corrige la no-aditividad de las funciones extras de polarización y difusas que se presuponía en la teoría G1:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \Delta(+2df) - \Delta(+) - \Delta(2df) \\ &= E(\text{MP2}/6\text{-}311+\text{G}(2\text{df},\text{p})) - E(\text{MP2}/6\text{-}311(\text{d},\text{p})) - \\ &\quad - [E(\text{MP2}/6\text{-}311+\text{G}(\text{d},\text{p}) - E(\text{MP2}/6\text{-}311\text{G}(\text{d},\text{p}))] - \\ &\quad - [E(\text{MP2}/6\text{-}311\text{G}(2\text{df},\text{p}) - E(\text{MP2}/6\text{-}311\text{G}(\text{d},\text{p}))]\end{aligned}\quad (2.137)$$

La segunda parte, Δ_2 , es una corrección por añadir una tercera función de polarización d a los átomos pesados y una segunda función p a los hidrógenos:

$$\Delta_2 = E(\text{MP2}/6\text{-}311\text{G}+(3\text{df},2\text{p}) - E(\text{MP2}/6\text{-}311\text{G}+(2\text{df},\text{p}))\quad (2.138)$$

La energía G2 se obtiene añadiendo estas dos correcciones a la energía G1:

$$E_0(\text{G2}) = E_0(\text{G1}) + \Delta_1 + \Delta_2 + 1.14n_{\text{pair}}\quad (2.139)$$

donde n_{pair} es el número de pares de valencia. Este último término en la Ec. (2.139) disminuye la energía de la corrección HCL de 6.14 mE_h por par electrónico en la teoría G1 en 1.14 mE_h. Este valor se ha determinado para concordar mejor con la energía de atomización de 55 moléculas donde esta magnitud se ha determinado experimentalmente con gran fiabilidad.

Para comprobar la precisión del método, se reprodujeron determinados resultados experimentales bien determinados. Este conjunto de resultados experimentales (conjunto G2/97) consiste en una aplicación del conjunto G1 y comprende: 148 entalpías de formación, 88 potenciales de ionización, 58 afinidades electrónicas y 8 afinidades protónicas, un total de 302 valores.³⁶ De todos estos resultados, el método G2 consigue obtener un error promedio de 1.48 kcal mol⁻¹, estando dentro del límite de la precisión química para un conjunto de sistemas mayor que la teoría G1.

En conclusión, el método G2 consigue superar gran parte de las deficiencias de la teoría G1, lo que hizo que esta última fuera rápidamente sustituida por la primera y así la teoría G1 se considera obsoleta. Así por ejemplo, la teoría G2 mejora las energías de atomización de especies iónicas, como LiF, o hidruros (C₂H₆, NH₃, H₂O₂, ...), así como una mejor descripción en compuestos hipervalentes y en electroafinidades de compuestos de elementos del segundo periodo.

Sin embargo, todavía seguían existiendo ciertas carencias en la teoría G2, como la diferencia de energía entre el estado triplete y singlete en sistemas como los carbenos, para lo cual Pople y colaboradores elaboraron la teoría G3, en principio para los elementos del 1^{er} y 2^o periodo³⁷ que más tarde ampliaron también a los del tercero,³⁸ excluyendo los metales de transición. Además de mejorar la precisión, se añadieron cambios en los conjuntos de base empleados, por lo que el método G3 es notablemente más rápido que el G2. Así, los pasos que sigue son:

1. Se optimiza la estructura del sistema al nivel RHF/6-31G(d) (UHF/6-31G(d) para sistemas de capa abierta), como en la teoría G2.
2. Con esta estructura se calculan las frecuencias armónicas al nivel HF/6-31G(d), que se escalan con un factor 0.8929³⁴ para obtener la energía del punto cero.
3. Estas geometrías se mejoran reoptimizándolas con MP2 en donde se correlacionan todos los electrones, incluidos los de core, con el conjunto de base 6-31G(d). Esta geometría será considerada como la estructura final del sistema y se usará en los cálculos posteriores.

4. El primero de los cálculos aditivos es una perturbación Møller-Pleset completa a cuarto orden con el conjunto de base 6-31G(d), es decir, MP4/6-31G(d). Este conjunto es menor que el usado en la teoría G2. A esta energía, se añaden una serie de correcciones:

a) Una corrección a las funciones difusas:

$$\Delta E(+) = E(\text{MP4/6-31+G(d)}) - E(\text{MP4/6-31G(d)}) \quad (2.140)$$

b) Una corrección debida a las funciones de polarización:

$$\Delta E(2df, p) = E(\text{MP4/6-31G(2df,p)}) - E(\text{MP4/6-31G(d)}) \quad (2.141)$$

c) Una corrección a los efectos más allá de cuarto orden no descritos por MP4

$$\Delta E(\text{QCI}) = E(\text{QCISD(T)/6-31G(d)}) - E(\text{MP4/6-31G(d)}) \quad (2.142)$$

d) Una corrección debida a efectos de conjunto de base grandes y a la no aditividad de las correcciones debidas a las funciones de polarización y difusas.

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3Large}) = & E(\text{MP2(full)/G3Large}) - E(\text{MP2/6-31G(2df,p)}) - \\ & - E(\text{MP2/6-31+G(d)}) + E(\text{MP2/6-31G(d)}) \end{aligned} \quad (2.143)$$

La base G3Large corrige las deficiencias de la base 6-31G(d), que ha demostrado no describir los diferentes elementos de una manera balanceada^{39,40}

5. Todas estas correcciones se añaden a la energía $E(\text{MP4/6-31G(d)})$ así como una corrección debida al acoplamiento spin-órbita, $\Delta E(\text{SO})$, que ha resultado ser importante en sistemas que contienen haluros:⁴¹

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{combinada}) = & E(\text{MP4/6-31G(d)}) + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \\ & + \Delta E(\text{QCI}) + \Delta E(\text{G3Large}) + \Delta E(\text{SO}) \end{aligned} \quad (2.144)$$

El valor de $\Delta E(\text{SO})$ se toma de datos experimentales o de resultados teóricos precisos.

6. Sin embargo, las energías calculadas con la ecuación (2.144) son todavía insuficientes, para lo que se añade una corrección de alto nivel, $\Delta E(\text{HCL})$

$$\Delta E(\text{HCL}) = \begin{cases} -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta) & \text{para moléculas} \\ -Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta) & \text{para átomos} \end{cases} \quad (2.145)$$

donde n_α y n_β , son el número de electrones α y β de la capa de valencia. El hecho de usar una corrección diferente para átomos y moléculas se justifica, en parte, notando que esta corrección se debe, sobre todo, al efecto de no usar funciones de base con mayor momento angular en los conjuntos de base, efecto que será más importante en moléculas que en átomos. Así, los valores (en mE_h) de las diferentes constantes son: $A = 6.386$, $B = 2.977$, $C = 6.219$ y $D = 1.185$. Sumando esta corrección de alto nivel con la energía combinada (2.144) se obtiene la estimación de la teoría G3 a la energía electrónica E_e .

$$E_e = \Delta E(\text{combinada}) + \Delta E(\text{HCL}) \quad (2.146)$$

7. Por último, a esta energía electrónica se añade la energía del punto cero calculada en el paso 2 para obtener la energía del sistema a 0 K.

$$E_0 = E_e + \text{ZPE} \quad (2.147)$$

teniendo una energía efectiva calculada al nivel QCISD(T,FULL)/G3Large siempre que las aproximación de la aditividad de las diferentes correcciones sea válida.

Comparando los valores del conjunto G2/97, la teoría G3 obtiene resultados mucho mejores que la teoría G2 en entalpías de formación, potenciales de ionización y afinidades electrónicas. El único tipo de energía en el que G3 es peor es en las afinidades protónicas, donde G3 presenta una desviación media de $1.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ comparada con el valor de $1.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ del nivel G2. Sin embargo, en general, el método G3 tiene unos resultados más precisos, con error medio de $1.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ comparado con los $1.48 \text{ kcal mol}^{-1}$ de la teoría G2. Además, la teoría G3 usa menos tiempo y recursos computacionales que la teoría G2 debido a los cambios en las funciones de base.

2.3. Métodos Multirreferenciales

2.3.1. Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

Todos los métodos descritos hasta ahora usan la función de onda HF como referencia, que supone que el sistema se puede describir a partir de un único determinante de Slater (configuraciones). Sin embargo, esto no siempre es así ya que hay casos en donde dos o más configuraciones pueden tener una energía muy similar y así privilegiar una respecto a las demás deja de ser una aproximación válida. Un ejemplo es la molécula de ozono, donde las estructuras de valencia más importantes se muestran en la Fig. 2.2 Las dos últimas de estas estructuras tiene un doble enlace

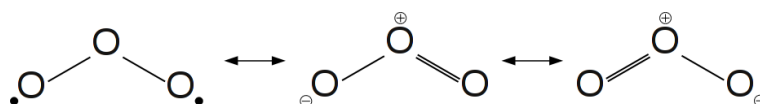


Figura 2.2: Formas resonantes principales de la molécula de ozono

$\text{O}=\text{O}$ entre dos átomos de oxígeno, mientras que la primera de ellas muestra un carácter diradical con dos electrones π no enlazados. Estas estructuras tienen una energía muy similar, que según la TOM se debe a la cuasidegeneración entre los dos orbitales π superiores: π_2 y π_3 . Si los átomos se etiquetan como O_A , O_B y O_C , los MO se obtienen según:

$$\begin{aligned}\pi_1 &= c_{11}\pi_A + c_{12}(\pi_B + \pi_C) \\ \pi_2 &= c_{22}(\pi_B - \pi_C) \\ \pi_3 &= c_{31}\pi_A - c_{32}(\pi_B + \pi_C)\end{aligned}\tag{2.148}$$

La función de onda RHF es $(\pi_1)^2(\pi_2)^2$. Sin embargo, existe otro método, el Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF) que permite considerar el determinante correspondiente a la configuración $(\pi_1)^2(\pi_2)^2$ pero también la de $(\pi_1)^2(\pi_3)^2$. De hecho, este método da como resultado una función de onda que es combinación lineal de estos dos determinantes:

$$\Psi = 0.89(\pi_1)^2(\pi_2)^2 - 0.45(\pi_1)^2(\pi_3)^2\tag{2.149}$$

Un análisis en términos de estructuras de Lewis muestra que este mezcla de configuraciones corresponde aproximadamente con un 40 % de carácter biradical de la función de onda del ozono, mientras que para la función de onda RHF este peso desciende hasta el 12 %. Por tanto cuando existen situaciones de cuasidegeneración, los métodos MCSCF son necesarios para dar una descripción correcta del sistema incluso al nivel cualitativo.

El método MCSCF se puede considerar como una CI en donde no sólo los coeficientes delante de cada determinante se optimizan (Ec. 2.65) sino también los orbitales para construir cada uno de los determinantes.⁴² Para conseguirlo, se sigue un ciclo iterativo, como en el método HF, aunque su desarrollo, que se expresa en términos de la segunda cuantización, es bastante complejo y sólo nos centraremos en los aspectos cualitativos del mismo. En el ciclo HF sólo se requiere que

la variación de la energía con respecto a los coeficientes de los orbitales sea cero. No obstante, no hay ninguna garantía de que la solución encontrada corresponda realmente a un mínimo de energía; para ello hay que comprobar que la matriz hessiana de la energía con respecto a los coeficientes de los orbitales tenga todos los autovalores positivos. Esto no se suele verificar ya que el ciclo SCF converge a un mínimo de energía en la mayoría de los casos. No es así en el caso del ciclo MCSCF, que es mucho más difícil de converger y propicio a encontrar estados que no representan el mínimo de energía. Por este motivo, además de calcular el gradiente de la energía con respecto a los coeficientes de los MOs también se calcula su matriz hessiana, lo que permite, además de comprobar que la solución obtenida corresponde verdaderamente a un mínimo, emplear el algoritmo de Newton-Raphson para converger el ciclo MCSCF mucho más eficazmente.

El valor de energía obtenido en un cálculo MCSCF es en general menor que el que da un cálculo RHF. La energía de correlación se define en base a la energía RHF como referencia, por lo que al predecir una energía menor, el método MCSCF incluye cierta energía de correlación. Esta estabilización se produce al permitir que los orbitales estén parcialmente ocupados en lugar de forzarlos a tener una ocupación de dos, lo que permite describir efectos de cuasidegeneración. Por esto, la estabilización del MCSCF corresponde a lo que anteriormente se denominó *correlación no dinámica*. Los métodos MCSCF no se usan para recuperar correlación dinámica. La relajación de los orbitales no suele recuperar mucha correlación electrónica sino que es mucho más efectivo incluir determinantes adicionales y mantener los coeficientes de los MOs fijos, como se hace en el método CI. Los métodos MCSCF, por tanto, se consideran una extensión de los métodos monodeterminantales para dar descripciones cualitativas correctas en situaciones de cuasidegeneración.

A pesar de sus ventajas, el problema principal de los métodos MCSCF consiste en seleccionar las configuraciones necesarias para describir correctamente el sistema de interés. Una de las aproximaciones más populares es el Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo (CASSCF). Aquí, los orbitales se dividen entre *activos* e *inactivos*. Los orbitales inactivos se restringen a tener una ocupación de dos o cero, mientras que en los orbitales activos se hace un full CI y todas las CSFs resultantes se incluyen en el cálculo MCSCF. Una notación común es CASSCF(n, m), que indica que n electrones se distribuyen de todas las formas posibles en m orbitales.

El número de determinantes, N_{CAS} , que se generan a partir de un full CI de n electrones en m orbitales viene dado por la fórmula de Weyl:

$$N_{CAS} = \frac{2s+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad (2.150)$$

por lo que aumenta enormemente a medida que crecen n y m . Esto condiciona de manera importante el tamaño del espacio activo y el número de electrones que puede alojar, lo que normalmente limita a 10 – 12 el número de electrones/orbitales. Esta restricción obliga a elegir cuidadosamente los orbitales que forman parte del espacio activo, lo que requiere cierto conocimiento del sistema y también del proceso que se desea estudiar. Sin embargo, hay ciertas reglas que pueden ayudar en este proceso de selección:

- Cada orbital ocupado se suele correlacionar con un orbital virtual, es decir, cada orbital σ enlazante tendrá su correspondiente orbital σ^* antienlazante. Por tanto, los número n y m serán muy parecidos.
- Las energías de los orbitales de un cálculo RHF pueden usarse como guía, ya que los orbitales ocupados más altos en energía y los virtuales de menor energía suelen ser los orbitales más importantes para incluir en el espacio activo. Este criterio, sin embargo, es menos riguroso para los orbitales virtuales, ya que el ciclo SCF sólo optimiza la forma de los orbitales ocupados mientras que los virtuales se construyen con la única condición de ser ortogonales a los ocupados. Además, en casos con un carácter multiconfiguracional importante los

orbitales RHF pueden incluso ser cualitativamente incorrectos, y tomarlos como punto de partida puede llevar a resultados erróneos en el cálculo CASSCF.

- Este problema del carácter multiconfiguracional se puede solucionar usando orbitales naturales, que son los autovectores de la matriz densidad de primer orden y cuyos autovalores dan la ocupación del orbital (ver sección 2.6.1). Los orbitales ocupados con una ocupación menor de 1.98 y los virtuales con una ocupación mayor de 0.2 suelen ser buenos candidatos para formar parte del espacio activo. Sin embargo, una función de onda RHF tendrá ocupaciones de exactamente 0 ó 2, por lo que se suele usar la matriz densidad de un cálculo MP2. Aunque en teoría un alto carácter multiconfiguracional produzca una función de onda RHF muy pobre y, en consecuencia, un mal resultado al nivel MP2, en la práctica seleccionar orbitales en base a sus ocupaciones MP2 resulta más eficaz que hacerlo en base a su energía RHF.
- Por último, es muy importante que el espacio activo esté bien balanceado. Así, si se estudia una reacción química, orbitales de todos los átomos involucrados deben estar presentes en el espacio activo. De la misma forma, si se incluye un orbital $2p$ de un átomo, todos los orbitales $2p$ deberían, en principio, incluirse a no ser que haya una razón que justifique la preferencia de dicho orbital sobre el resto.

Sin embargo, estas guías generales pueden no funcionar siempre y cada caso particular debe ser analizado con detalle, pues el tipo de espacio activo a usar dependerá del tipo de molécula y, sobre todo, del proceso que se quiera estudiar. Con esto, el método CASSCF no se puede considerar una “caja negra” como los descritos anteriormente, sino que requiere un gran conocimiento del problema y cierto grado de experiencia con estas metodologías.

2.3.2. CASPT2

El método MCSCF se ha propuesto como una ampliación de la teoría HF a los casos de cuasidegeneración, ya que los métodos MCSCF recuperan correlación no dinámica. Sin embargo, al igual que HF, no recuperan correlación dinámica, lo que es esencial para obtener resultados cuantitativos precisos. El primer intento para describir la correlación electrónica en el caso multiconfiguracional se hizo mediante el método CI multirreferencial, que aproxima la función de onda a una expansión de todas las configuraciones excitadas simples y dobles con respecto a un conjunto de configuraciones de referencia:

$$\Psi = \sum_I (C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb}) \quad (2.151)$$

donde I indica un conjunto de configuraciones de referencia Φ_I y los otros términos contienen configuraciones donde uno o dos orbitales ocupados (i, j) son remplazados por uno o dos orbitales virtuales (a, b). Este método da resultados muy precisos para moléculas pequeñas, en donde el número de configuraciones de referencia se puede mantener pequeño. Sin embargo, para sistemas grandes esta aproximación rápidamente requiere un gran esfuerzo computacional, por lo que su aplicación ha quedado reducida a sistemas pequeños.

Alternativamente ha surgido una formulación basada en teoría de perturbaciones tomando como referencia una función de onda CASSCF, conocida como CASPT2.^{43,44} Al estar basado en teoría de perturbaciones, no demanda tantos recursos computacionales y se ha podido emplear en multitud de problemas, dando buenos resultados sobre todo en el campo de la espectroscopía.

El método CASPT2 divide el espacio de configuraciones CI en cuatro subespacios:

V_0 : Es el espacio monodimensional expandido por la función de referencia CASSCF.

V_K : Es el resto de configuraciones que se expanden dentro del espacio activo y que son ortogonales a $|0\rangle$.

V_{SD} : Todas las CSFs mono y diexcitadas generadas a partir de la función de referencia CASSCF.

V_X : El resto del espacio CI.

Debido a la naturaleza mono y bipartícula del hamiltoniano, sólo el subespacio V_{SD} interactúa directamente con el V_0 , por lo que el efecto final del tratamiento perturbativo en CASPT2 consiste en mejorar la función de onda CASSCF a base de incluir mono y diexcitaciones.

Como se demostró anteriormente (Ec. 2.111), la función de onda corregida a primer orden viene dada por:

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi^{(1)} \quad (2.152)$$

donde $\Phi^{(1)}$ es la corrección de la función de onda a primer orden y c_0 y c_1 son el peso de la función de referencia y de la corrección a primer orden, respectivamente. El valor de c_0 es muy importante ya que se puede usar para evaluar la calidad del tratamiento perturbativo realizado. Idealmente, este coeficiente debería ser próximo a uno ya que la teoría de perturbaciones se basa en aplicar una perturbación pequeña. Sin embargo, c_0 depende del número de electrones correlacionados, de manera que cuanto más grande sea el sistema, menos electrones se podrán correlacionar y por tanto menor será el valor del peso de la referencia. Sin embargo, es importante que todos los estados de un mismo cálculo tengan un valor similar de c_0 , pues su no cumplimiento delata la presencia de estados intrusos.

Los estados intrusos son estados del subespacio V_{SD} cuya energía de orden cero es similar o incluso menor que la energía del estado de referencia V_0 . En el método MP2 los estados intrusos no suelen aparecer, pues hay una gran diferencia de energía entre el estado fundamental y el resto. Sin embargo, esto no ocurre en CASPT2, que con frecuencia se suele aplicar a estados diferentes al fundamental, donde es común encontrar muchos estados con energía similar, o en situaciones de cuasidegeneración. Existen dos maneras de solucionar el problema de los estados intrusos según el tipo de estado intruso:

Estados Intrusos Fuertes: Un estado concreto interactúa fuertemente con el estado de referencia, de manera que tiene contribuciones a la energía de más de $0.1 E_h$. Para eliminarlo hay que incluirlo dentro del espacio activo para tratarlo variacionalmente. Si esto no es posible, el método perturbativo CASPT2 no se puede aplicar en este sistema.

Estados Intrusos Débiles: El bajo peso de la referencia no se debe a la interacción fuerte con un estado concreto sino a pequeñas contribuciones de muchos estados. En tal caso se puede aplicar la técnica de *level-shift* (LS-CASPT2).^{45,46} Dicha técnica consiste en aumentar la energía de los estados del subespacio V_{SD} una cierta cantidad ϵ para que ya no interactúen con el estado de referencia, cantidad que posteriormente es retirada para dar el valor de la energía sin este cambio.

Una extensión del método CASPT2, el *Multistate* CASPT2 (MS-CASPT2),⁴⁷ permite considerar más de una función de referencia, que tiene interés al describir situaciones de cruces entre dos estados⁴⁸ o cuasidegeneración entre estados Rydberg y de valencia.^{49,50}

El método MS-CASPT2 parte de un conjunto de N estados promedio CASSCF ortogonales Ψ_i de los que se dispone de sus orbitales promedio. Para definir la representación matricial del hamiltoniano usando como base las N funciones CASPT2 normalizadas corregidas a primer orden,

$\Phi_i = \Psi_i + \Psi_i^{(1)}$, se definen las siguientes matrices:

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \langle \Psi_i + \Psi_i^{(1)} | \Psi_j + \Psi_j^{(1)} \rangle = \delta_{ij} + s_{ij} \quad (2.153)$$

$$\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} E_i \quad (2.154)$$

$$\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j^{(1)} \rangle = e_{ij} \quad (2.155)$$

La ecuación (2.153) muestra que las N funciones CASPT2 normalizadas no son ortogonales ya que $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ y $\langle \Psi_i | \Psi_j^{(1)} \rangle = 0$ pero $\langle \Psi_i^{(1)} | \Psi_j^{(1)} \rangle = s_{ij}$. E_i es la energía CASSCF del estado i y e_{ij} es la energía de correlación CASPT2. Para cada uno de los estados i , el hamiltoniano se puede escribir como una contribución de orden cero y otro hamiltoniano considerando el resto de efectos:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_i^0 + \hat{\mathcal{H}}_i' \quad (2.156)$$

La representación matricial de este hamiltoniano no es simétrica, $\hat{\mathcal{H}}_{ij} \neq \hat{\mathcal{H}}_{ji}$. Sin embargo, supongamos que:

$$\langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j^{(1)} \rangle \approx \langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}_i^0 | \Psi_j^{(1)} \rangle \approx \langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}_j^0 | \Psi_j^{(1)} \rangle \quad (2.157)$$

en tal caso la matriz hamiltoniana se puede hacer simétrica usando el valor promedio de los elementos extradiagonales:

$$\langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j^{(1)} \rangle \approx \frac{1}{2} \left(\langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}_i^0 | \Psi_j^{(1)} \rangle + \langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}_j^0 | \Psi_j^{(1)} \rangle \right) \quad (2.158)$$

y así los elementos de matriz incluyendo correcciones de cero, primer y segundo orden toman la forma general:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ij} = \langle \Psi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j^{(1)} \rangle = \delta_{ij} E_i + \frac{1}{2} (e_{ij} + e_{ji}) + \frac{1}{2} (E_i^{(0)} + E_j^{(0)}) S_{ij} \quad (2.159)$$

Resolviendo la ecuación secular $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = 0$, los autovalores y los autovectores corresponden a las energías y funciones de onda MS-CASPT2.

La aplicabilidad del método MS-CASPT2 depende de lo buena que sea la aproximación (2.157), ya que de no ser así se pueden obtener resultados sin sentido físico. Esta situación ocurre con poca frecuencia al describir cruces entre dos estados. Los estados involucrados en una intersección cónica suelen ser, con frecuencia, de naturaleza diferente: uno covalente y otro iónico. Para espacios activos de tamaño moderado, el estado covalente estará comparativamente mejor descrito que el iónico y así $\hat{\mathcal{H}}_{21} \approx \hat{\mathcal{H}}_{12}$. Este problema se puede solventar aumentando el tamaño del espacio activo para que ambos estados estén descritos al mismo nivel y así $\hat{\mathcal{H}}_{21}$ y $\hat{\mathcal{H}}_{12}$ sean similares. En tal caso, la estructura del hamiltoniano efectivo 2x2 es:

$$\hat{\mathcal{H}}^{eff} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} E_1^{PT2} & \Delta \\ \Delta & E_2^{PT2} \end{pmatrix} \quad (2.160)$$

donde $E_1^{PT2} = E_1 + e_{11}$ y $E_2^{PT2} = E_2 + e_{22}$ son las energías CASPT2 de cada estado y $\Delta = \frac{1}{2}(H_{12} + H_{21})$. Si ambos estados están degenerados al nivel CASPT2, $E_1^{PT2} = E_2^{PT2} = E$ y así las energías y las funciones multistate son:

$$E_{\pm} = E \pm \Delta \quad (2.161)$$

$$\Phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 \pm \Phi_2) \quad (2.162)$$

Si $\Delta = 0$, las soluciones CASPT2 y MS-CASPT2 son equivalentes, lo que es de esperar en las intersecciones cónicas. En general no hace falta ser tan estricto y se considera aceptable que $\Delta \leq 2$ kcal mol⁻¹. Si esto no se cumple, el espacio activo no es lo suficientemente flexible para describir igualmente ambos estados y habría que ampliarlo. Si esto no es posible, entonces no se puede estar seguro de si el resultado apunta a que existe un cruce evitado entre ambos sistemas o que se trata de un artefacto del método fruto de las limitaciones del mismo.

2.4. Conjuntos de Funciones de Base

La formulación LCAO aumenta enormemente la eficacia del método de campo autoconsistente, ya que al expresar los MOs como una combinación lineal de funciones de base todas las integrales necesarias sólo necesitan evaluarse una vez. Esta representación es exacta siempre que el conjunto de orbitales de base $\{\phi_i\}$ sea un conjunto completo. Sin embargo, un conjunto completo de funciones de base consta de infinitos elementos. En la práctica sólo se puede usar un número finito de orbitales de base, lo que introduce cierto error en el cálculo, que es menor cuanto mayor sea el conjunto de funciones de base aunque al precio de aumentar el tiempo de cálculo. Por tanto, en todo cálculo químico-cuántico siempre hay que elegir un conjunto de orbitales que tenga el mejor balance entre precisión y rapidez de cálculo, para lo que se han desarrollado multitud de conjuntos de base en función del tipo de cálculo.

Para ser rigurosos, hay que distinguir entre dos grandes familias de conjuntos de base:

Deslocalizados: Se usa principalmente en sistemas con periodicidad traslacional, sobre todo sólidos. En estos sistemas la periodicidad traslacional se aprovecha en el cálculo de manera que las funciones de base reflejan también dicha periodicidad y se deslocalizan en múltiples centros a lo largo del sistema. Un ejemplo serían las ondas planas

Localizados: Son conjuntos de base donde cada una de las funciones de base se centra en un punto concreto, que suele coincidir con un átomo de la molécula. De ahí que también se les conozca como *orbitales atómicos*.

Dada la naturaleza localizada de los procesos químicos, en la Química Computacional el segundo tipo de conjuntos es el preferente, por lo que será el único que se comente en este apartado.

2.4.1. Tipos de Funciones de Base

2.4.1.1. Orbitales de Tipo Slater

Basándose en las soluciones a la ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides, Slater propuso una serie de funciones (STO) para representar la distribución de carga del electrón.⁵¹ Estas funciones tienen la forma general

$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.163)$$

donde N es la constante de normalización y $Y_{l,m}$, un armónico esférico.

Este tipo de funciones describe muy bien el comportamiento del electrón en regiones cercanas al núcleo y presentan la gran ventaja de que pueden alcanzar buenos resultados usando un número no demasiado elevado de ellas.⁵² Sin embargo, la matriz de Fock está compuesta de integrales bielectrónicas, que no se pueden resolver analíticamente con STO si éstas se centran en más de dos átomos diferentes, lo que afecta a las integrales tri- y tetracéntricas. Ésta es su principal desventaja y ha producido que este tipo de funciones de base prácticamente no se usen en cálculos moleculares aunque algunos códigos, como ADF⁵³ o SMILES,⁵⁴ han desarrollado algoritmos con diferentes estrategias para solventar este problema.

2.4.1.2. Orbitales de Tipo Gaussiano

Ante el problema de los STO para evaluar integrales tri y tetracéntricas, Boys propuso el uso de funciones gaussianas (conocidas como GTO).⁵⁵ Estas funciones presentan la propiedad de que el producto de dos funciones gaussianas con dos orígenes diferentes siempre es otra gaussiana centrada en un tercer punto. Gracias a esta propiedad, el uso de GTO permite que las integrales multicéntricas tengan soluciones analíticas y rápidas de calcular, lo que ha producido que la mayoría de los cálculos químico-cuánticos usen este tipo de funciones y los esfuerzos por crear nuevos conjuntos de base se basen en gaussianas. En Química Cuántica, se usan funciones *Gaussianas Esféricas*, que incluyen armónicos esféricos:

$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{(2n-2-l)} e^{-\xi r^2} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.164)$$

o *Gaussianas Cartesianas*, que se expresan directamente en función de las coordenadas cartesianas x, y, z :

$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\xi r^2} \quad (2.165)$$

donde la suma $l_x + l_y + l_z$ determina el tipo de orbital (s, p, d, \dots). Sin embargo, las GTO tiene la desventaja, en contraposición a los STO, de proporcionar una descripción muy pobre del electrón: asignan valores muy bajos a la probabilidad de encontrar al electrón cerca del núcleo mientras que esta probabilidad decae demasiado rápido a medida que la distancia entre el electrón y el núcleo aumenta.

Para corregir este error, Pople propuso ajustar un conjunto no muy grande de GTOs (entre 3 y 6) a un orbital de Slater, para aprovechar de esta forma la rápida evaluación de integrales con GTOs y la buena descripción de los electrones que ofrecen los STO.⁵⁶ Una función construida así se conoce como STO-NG: una STO expandida en N gaussianas.

$$\phi_{\text{STO-NG}} = \sum_i^N a_i \varphi_{i, \text{GTO}} \quad (2.166)$$

El conjunto de funciones $\{\varphi_i\}$ es un conjunto de *funciones gaussianas primitivas*, mientras que el conjunto $\{\phi_i\}$, *funciones gaussianas contraídas*, siendo los coeficientes a_i los *coeficientes de contracción*. En general, contraer tres gaussianas suele dar resultados muy aceptables, lo que da lugar al conjunto de base STO-3G. Sin embargo, se puede seguir aumentando el número de primitivas para refinar el resultado, aunque se ha comprobado que usar más de seis no produce una mejora apreciable.

2.4.2. Tipos de Conjuntos Funciones de Base

2.4.2.1. Conjuntos de Base Mínima

En un sistema hacen falta al menos tantos spinorbitales como electrones hay en el sistema. De esta forma, los *Conjuntos de Base Mínima* se componen de tantas funciones contraídas como electrones hay el sistema más las necesarias para completar la capa de valencia. Así, los átomos del primer periodo necesitan un orbital s ; los del segundo, dos s y tres p (p_x, p_y y p_z); los del tercero, tres s , seis p y cinco d^{IV} , y así sucesivamente. Conjuntos de base de este tipo son los STO-NG antes mencionados.

La ventaja de los conjuntos de base mínima es que, al tener pocas funciones, son muy rápidos de evaluar, por lo que pueden ser bastante útiles para dar un análisis cualitativo del problema. Sin embargo son poco flexibles y, por tanto, cuando se usa en métodos correlacionados (CI, CC, MP n, \dots) no se recupera tanta correlación electrónica como otros conjuntos de base mayores y, por tanto, no sirven para obtener resultados cuantitativos con gran precisión.

^{IV}En términos de gaussianas cartesianas se obtienen seis orbitales donde la suma $l_x + l_y + l_z = 2$, que dan lugar a cinco orbitales d y uno s linealmente independientes

2.4.2.2. Conjuntos de Base *N-Zeta* y de *Split-Valence*

Cuando se produce un enlace entre dos átomos diferentes, la carga no se distribuye de manera equitativa entre ambos debido a su diferente electronegatividad. Esto produce la polarización del enlace y que la distribución de carga de los átomos varíe cuando éstos se encuentran en la molécula. Esto produce, por ejemplo, que el átomo con una carga parcial positiva tendrá la nube electrónica más contraída mientras que el otro la tendrá más difusa con respecto a la situación atómica.

Asimismo, otro fenómeno bastante común en el enlace es la *anisotropía* de la distribución electrónica. En situaciones de enlace múltiple, los orbitales del sistema π tienden a ser más difusos que lo que eran para los átomos por separado, con lo que se aumenta el solape entre ellos y el enlace se ve fortalecido.

Ninguno de estos dos fenómenos se pueden describir mediante una base mínima. Una base mínima se optimiza para obtener los mejores orbitales para cada átomo, pero tanto la polarización del enlace como la anisotropía muestran que la distribución de carga electrónica no es la misma para el átomo aislado que para el átomo dentro de una molécula. Para solucionarlo, se puede ampliar el conjunto de base mínima e incluir un segundo juego de orbitales, idénticos a los primeros, sólo que con unos exponentes de las gaussianas de un valor menor: como el exponente es menor, la función de onda decae más lentamente y se permite al electrón estar en regiones más alejadas. En resumen, se tienen dos juegos de orbitales de base: unos con un exponente mayor, representando la *capa interior*, y otros con un exponente menor para la *capa exterior*. Este tipo de conjuntos de base se conocen *Doble-Zeta* (DZ). Así, con una base DZ, los elementos del primer periodo tendrían dos gaussianas contraídas del tipo *s*; los del segundo, cuatro *s* y seis *p*; los del tercero, seis *s*, doce *p* y diez *d*, y así sucesivamente.

Siguiendo esta filosofía, la flexibilidad de la base se puede aumentar aún más. En lugar de tener dos juegos de orbitales se pueden incluir hasta tres: unos con un exponente mayor, otros con uno intermedio y el último, con un exponente más pequeño; son los conjuntos *Triple-Zeta* (TZ). Del mismo modo, también se puede seguir aumentando hasta *Cuádruple-Zeta* (QZ), *Quíntuple-Zeta* (5Z),...

Sin embargo, la Química se basa en procesos que involucran a los electrones de valencia. Éstos son, además, los que están más sujetos a una influencia externa, ya que son los más externos y los que tienen mayor libertad de movimiento, con lo que sus orbitales serán los que más cambien cuando los átomos forman moléculas, mientras que los orbitales de core serán muy parecidos entre átomos aislados y átomos en moléculas. Con esta idea, se pueden doblar, en lugar de todas las funciones de base, sólo las de los orbitales de valencia, lo que da lugar a conjuntos *split valence*. Estas bases no conllevan cálculos tan costosos como las *N-Zeta*, mientras que, en la mayoría de los casos, suelen dar resultados muy parecidos, por lo que las primeras han ido sustituyendo a las segundas. De hecho, cuando se habla de bases *N-Zeta* en realidad se hace referencia a bases *N-Zeta* de valencia desdoblada.

2.4.2.3. Funciones de Polarización

Aunque las bases *split valence* incluyen mejoras respecto a una base mínima, no cubren todas las modificaciones de la nube electrónica de los átomos cuando éstos forman moléculas. Cuando se está formando el enlace, se produce una polarización de la nube electrónica de los átomos involucrados de forma que los electrones se localizan preferentemente en la dirección en la que se produce el enlace. Esta direccionalidad o polarización de la nube electrónica es un fenómeno importante en los sistemas moleculares. Sin embargo, para poder describirla hacen falta funciones

de mayor momento angular que las necesarias para describir el estado fundamental del sistema: son las *funciones de polarización*. Para los átomos del primer periodo, dichas las funciones son orbitales p ; para los del segundo periodo, orbitales d ; para metales de transición, orbitales f , y así sucesivamente. Los conjuntos de base con funciones de polarización se representan como DZP (Doble-Zeta con polarización), TZP,...

Es posible añadir más de un juego de funciones de polarización, donde uno de ellos tiene un exponente menor (funciones más difusas) que el otro, lo que da lugar a conjuntos de base: DZ2P, TZ2P,... Ingenuamente, se podría pensar que cuantos más conjuntos de polarización se añadan, mejor, pues la base será mayor y estará más cerca de ser un conjunto completo. Sin embargo, añadir más funciones de polarización puede crear artificios en el cálculo, ya que éste usará las funciones extra para suplir las deficiencias de la base original. Por tanto, hay que encontrar un equilibrio para obtener un conjunto de base *bien balanceado*. Para obtener una base bien balanceada se suele emplear como criterio usar una función (entendido como juego de funciones) de polarización menos que el número de funciones de momento angular inmediatamente inferior. Así, el conjunto $3s2p1d$ se consideraría balanceado, no así $3s2p2d$ ni $3s2p1d1f$.

2.4.2.4. Funciones Difusas

Aparte de las modificaciones ya mencionadas de la densidad electrónica de un átomo cuando éste forma enlace, hay situaciones en donde el electrón se sitúa en regiones muy alejadas del núcleo atómico. Este es el caso de los aniones, en donde el electrón extra está muy alejado debido a las fuertes repulsiones interelectrónicas. Otro ejemplo son los sistemas débilmente ligados, como los enlaces de hidrógeno o los complejos de Van der Waals, que provocan uniones a una distancia mayor que los enlaces químicos convencionales. En estos casos se emplean *funciones difusas*, que cuentan con exponentes muy pequeños capaces de alojar carga en regiones muy alejadas del núcleo.

Sin embargo, hay que tener cuidado con el número de funciones difusas que se incluyen.¹⁷ Como éstas sitúan carga en regiones muy lejanas al átomo en torno al cual están centradas, si se introducen muchas puede ocurrir que algunas de ellas cubran la misma región del espacio. Matemáticamente, esto se traduce en la aparición de (cuasi-) dependencias lineales en la base y que la matriz de solapamiento sea (cuasi-) singular. Esto es un gran problema para el método de campo autoconsistente, pues la matriz $S^{-\frac{1}{2}}$ se usa para ortogonalizar los orbitales, pero si S es singular, $S^{-\frac{1}{2}}$ no está definida y el ciclo SCF no se puede resolver. Cuando esto ocurre, lo más fácil es eliminar las dependencias lineales que causan el problema, es decir, eliminar el exceso de funciones difusas.

2.4.3. Esquemas de Contracción

Todos los conjuntos de base que usan GTOs se basan en gaussianas contraídas. Por esto, es importante definir un sistema de contracción de manera que permita contraer las funciones primitivas de la manera más eficiente.

Contracción Segmentada: En este esquema de contracción se utilizan sólo un cierto número de funciones primitivas para construir cada contraída en lugar de todas las funciones primitivas del conjunto de base. Este fue el primer esquema de contracción que se desarrolló.

Contracción General: Con el tiempo se ideó la *contracción general*, donde todas las funciones primitivas se usan para generar todas las contraídas. La ventaja de este esquema de contracción respecto al anterior es que hace falta usar menos funciones contraídas para alcanzar el mismo resultado, aunque a costa de hacer que las integrales sean más difíciles de evaluar.

Estos dos esquemas de contracción quedan ilustrados en la Tabla 2.1, donde se representan los coeficientes de contracción de una base de contracción segmentada y otra de contracción general.

F. Primitivas	Funciones Contraídas								
	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ'_1	ϕ'_2	ϕ'_3	ϕ'_4	ϕ'_5	ϕ'_6
φ_1	0.07	0.00	0.00	0.002	-0.004	0.007	-0.036	0.019	-0.051
φ_2	0.38	0.00	0.00	0.019	-0.032	0.048	-0.342	6.068	-1.454
φ_3	0.68	0.00	0.00	0.095	-0.171	0.290	-0.514	1.387	2.105
φ_4	0.00	-0.26	0.00	0.301	-0.504	0.710	2.328	-1.500	-2.126
φ_5	0.00	1.14	0.00	0.487	-0.094	-0.742	-3.743	-0.133	1.926
φ_6	0.00	0.00	1.00	0.235	0.370	-0.956	3.387	1.279	-1.360
φ_7	0.00	0.00	0.00	0.015	0.655	1.292	-1.446	-0.787	0.521
C. Segmentada				C. General					

Tabla 2.1: Coeficientes de contracción de una base de contracción segmentada y otra de contracción general.

2.5. Teoría del Funcional de la Densidad

2.5.1. Introducción

Los métodos comentados hasta ahora se basan en resolver la ecuación de Schrödinger con un hamiltoniano más o menos aproximado a fin de obtener la función de onda del sistema Φ con la que calcular las propiedades del sistema. La función de onda es una función de $4N$ variables, tres espaciales y una de spin de cada uno de los N electrones del sistema. Sin embargo, viendo los diferentes métodos basados en la función de onda ha quedado claro que para evaluar el hamiltoniano sólo hacen falta integrales mono- y bielectrónicas, es decir, sólo hay que considerar a lo sumo dos partículas simultáneamente en lugar de las N del sistema, con lo que se plantea si una función N -variante, como Φ , no proporciona información redundante y si una función más simple sería igualmente válida para calcular la energía y demás propiedades del objeto de estudio. Bajo esta hipótesis se empezó a plantear si esta función más simple podría ser la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y de los intentos de describir el sistema con ésta nació la *Teoría del Funcional de la Densidad*⁵⁷ (DFT en inglés).

2.5.2. La Densidad Electrónica

Sea un sistema de N electrones descrito por la función de onda $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, donde \mathbf{x}_i representa las coordenadas espaciales y de spin del electrón i . Según la interpretación probabilística de Born de la función de onda, $|\Phi|^2$ determina la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre $\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1$, al electrón 2 en un volumen $\mathbf{x}_2 + d\mathbf{x}_2$, y así con cada electrón.⁵⁸ La probabilidad de encontrar al electrón 1 independientemente de la situación de los otros, se obtendrá integrando $|\Phi|^2$ con respecto a las coordenadas de todos los electrones menos las del electrón 1.

$$d\mathbf{x}_1 \int \cdots \int |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.167)$$

Como los electrones son indistinguibles, no se puede diferenciar un electrón del resto sino sólo se podrá localizar un electrón, que puede ser el 1, el 2 o el N , por lo que la probabilidad de encontrar un electrón se obtendrá multiplicando (2.167) por tantos electrones como haya en el sistema. Si además no se quiere especificar el valor de spin del electrón en cuestión, hay que integrar sobre

la variable de spin de dicho electrón.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.168)$$

La función $\rho(\mathbf{r})$ se conoce como densidad electrónica y define la probabilidad de encontrar un electrón de cualquier spin dentro de un volumen $d\mathbf{r}_1$ y con independencia del estado del resto de electrones. Esta función tiene una serie de propiedades interesantes:

- $\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \forall \mathbf{r}$, siendo el cero a grandes distancias, $\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0$
- Integra al número total de electrones, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N$

2.5.3. La Densidad de Segundo Orden

Dado el carácter bipartícula del hamiltoniano, es necesario definir la probabilidad de encontrar dos electrones en dos volúmenes $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$ mientras que los $N - 2$ electrones restantes tienen posiciones y spines aleatorios. Esta información viene dada por la *densidad de segundo orden*:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.169)$$

donde $N(N-1)$ son todas las posibles parejas de electrones que se pueden formar. Integrando respecto a las variables de spin de los electrones 1 y 2, se obtiene la *densidad bielectrónica* o *función de pares*:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.170)$$

Si los electrones no interaccionaran entre sí,

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) \quad (2.171)$$

Sin embargo, los electrones sí interaccionan entre sí debido a la repulsión electrostática y al principio de exclusión de Pauli, que se pueden describir con la *matrix de densidad de segundo orden*:

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \cdots \int \Phi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Phi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.172)$$

En esta matriz sólo los términos diagonales tienen significado físico, que equivalen a la densidad de segundo orden:

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (2.173)$$

por lo que la traza de esta matriz densidad es igual al número total de pares que se pueden formar, $N(N-1)$. Asimismo, la matriz de densidad de segundo orden refleja la antisimetría de la función de onda,

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \quad (2.174)$$

que si se combina con (2.173),

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0 \quad (2.175)$$

que termina de demostrar que la densidad bielectrónica considera el principio de exclusión de Pauli. En el lenguaje de la DFT, el principio de exclusión se suele denominar *intercambio* o *correlación de Fermi*. La correlación de Fermi, que se debe a que los electrones son fermiones, está incluida en el cálculo HF debido a que un determinante de Slater describe una función de onda

antisimétrica. Como la correlación de Fermi se considera al nivel HF, no se trata de la energía de correlación que se recupera con métodos post-HF. Esta energía de correlación surge por ser los electrones partículas cargadas que se repelen según el término $1/r_{12}$ del hamiltoniano. Para diferenciarla de la correlación de Fermi, este fenómeno se conoce como *correlación de Coulomb* o simplemente *correlación*.

Estos dos tipos de correlación son los causantes de que la ecuación (2.171) no se cumpla. Por lo tanto, se puede definir un factor $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ que incluya la constante $N/(N-1)$ y la correlación de Fermi y Coulomb, que permite crear una expresión que relaciona la densidad bielectrónica con la densidades de dos electrones:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2) [1 + f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)] \quad (2.176)$$

Por otro lado, se puede definir la probabilidad de encontrar el electrón 2 condicionada a la presencia de un electrón 1 en una posición ya conocida:

$$\Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} \quad (2.177)$$

$\Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ integra a $N-1$ pues el electrón 2 es cualquier electrón menos el electrón de referencia.

Con esta probabilidad condicionada se puede medir cómo un electrón condiciona el comportamiento de los demás sin más que hacer la diferencia entre esta probabilidad condicionada y la probabilidad de encontrar el electrón dos sin fijar el electrón de referencia. De esta diferencia surge la correlación electrónica:

$$\frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \quad (2.178)$$

Como la probabilidad condicional integra a $N-1$ y $\rho(\mathbf{x}_2)$ a N , entonces

$$\int h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = -1 \quad (2.179)$$

La función $h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ define una zona centrada en un electrón con una carga unidad y de signo opuesto a la del electrón, por lo que es una región en donde no puede haber un segundo electrón y, conseqüentemente, se denomina *hueco de correlación e intercambio*.

2.5.4. Huecos de Coulomb y de Fermi

El concepto de hueco refleja cómo la densidad de carga disminuye alrededor de una zona ocupada por un electrón debido a la correlación electrónica. La correlación tiene su origen en el término de repulsión interelectrónica del hamiltoniano:

$$V_{ee} = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.180)$$

que se puede reformular usando las ecuaciones (2.176) y (2.178) e integrando sobre todas las coordenadas de spin:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J[\rho] + v_{XC}[\rho] \quad (2.181)$$

El primer término, $J[\rho]$, es equivalente a la matrix J del método HF y describe la repulsión interelectrónica clásica entre dos nubes de carga. Sin embargo, esta expresión de $J[\rho]$ contiene una ficticia interacción de un electrón consigo mismo, pues cuando $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, $J[\rho] \neq 0$. Por otro lado, $v_{XC}[\rho]$ corresponde a la energía de interacción entre la nube electrónica y el hueco de correlación e intercambio. Incluye la corrección a la autointeracción debidas al término anterior más todas las contribuciones a la correlación debidas a efectos mecano-cuánticos, no incluídas en $J[\rho]$.

El hueco de correlación e intercambio se puede dividir en dos contribuciones, una debida a electrones con el mismo spin ($s_1 = s_2$) y otra de electrones con spines diferentes.

$$h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_X^{s_1=s_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_C^{s_1 \neq s_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.182)$$

El primer término se conoce como hueco de intercambio o de Fermi pues surge por el hecho de que, por el principio de exclusión de Pauli, dos electrones con spines paralelos se repelen. En el segundo término la repulsión interelectrónica se origina únicamente por interacciones coulombianas, de ahí que se conozca como hueco de Coulomb o correlación.

2.5.5. La Densidad Electrónica como Variable Básica

El objetivo final de la DFT es usar la densidad electrónica ρ , una función más simple que Φ , como la variable central a partir de la cual extraer las propiedades del sistema, para lo que debe contener toda la información necesaria para definir inequívocamente el sistema.

Un sistema queda definido a través de su hamiltoniano, que es lo que varía de la ecuación de Schrödinger de un sistema a otro. Por tanto, la densidad electrónica debe contener toda la información necesaria para construir el operador $\hat{\mathcal{H}}$, siendo: el número N de electrones, la posición R_a de cada núcleo y su carga Z_a .

Resumiendo y ampliando alguna de las propiedades de ρ comentadas anteriormente:

1. La densidad electrónica integra al número total de electrones $\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N$
2. $\rho(\mathbf{r})$ tiene un máximo en las posiciones nucleares R_a .
3. Debido a la aproximación de núcleos y electrones a cargas puntuales, esos máximos presentan una discontinuidad justo en el valor R_a . Se puede demostrar que $\lim_{r_i \rightarrow R_a} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_a \right] \rho(\mathbf{r}) = 0$, de lo que se puede averiguar el valor de las diferentes cargas nucleares Z_a .

En conclusión, la densidad electrónica sí contiene todos los ingredientes necesarios para construir $\hat{\mathcal{H}}$ y, por tanto, resolver la ecuación de Schrödinger. Esta es la justificación que da sentido a la DFT y permite usar la densidad electrónica, una función más simple que la función de onda, para obtener toda la información del sistema.

2.5.6. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría del funcional de la densidad tal como se conoce hoy en día nació a partir del trabajo publicado en 1964 por Hohenberg y Kohn,⁵⁹ que propusieron dos teoremas que constituyen los pilares sobre los que se sustenta la DFT actual.

Teorema 1 *El potencial de interacción electrónica es un único funcional de la densidad electrónica; por tanto, como el potencial determina el hamiltoniano, la energía del estado fundamental de un sistema dado es un único funcional de la densidad electrónica.*

Para demostrar este teorema, se suponen dos potenciales \hat{V} y \hat{V}' que definen dos hamiltonianos diferentes $\hat{\mathcal{H}}$ y $\hat{\mathcal{H}}'$, asociados a dos funciones de onda Φ y Φ' con distinta energía E y E' pero que dan lugar a la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, es decir

$$\hat{V} \implies \hat{\mathcal{H}} \implies \Phi \implies \rho(\mathbf{r}) \longleftarrow \Phi' \longleftarrow \hat{\mathcal{H}}' \longleftarrow \hat{V}' \quad (2.183)$$

Si la energía exacta del estado fundamental es E_0 , según el principio variacional

$$E_0 < \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \langle \Phi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Phi' \rangle \quad (2.184)$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \Phi | \hat{V} - \hat{V}' | \Phi \rangle \quad (2.185)$$

con lo que se llega a que

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V} - \hat{V}' \} d\mathbf{r} \quad (2.186)$$

Intercambiando las cantidades que tienen primas con las que no las tienen y repitiendo otra vez este desarrollo, resulta

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V} - \hat{V}' \} d\mathbf{r} \quad (2.187)$$

Si se suman las dos expresiones (2.186) y (2.187),

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \implies 0 < 0 \quad (2.188)$$

lo que no tiene sentido y demuestra que dos potenciales diferentes no pueden dar lugar a la misma densidad electrónica del estado fundamental o, lo que es lo mismo, que la densidad electrónica del estado fundamental define un único potencial y, en definitiva, un único estado electrónico. En conclusión, el primer teorema de Hohenberg-Kohn implica que la energía, y todas las propiedades del estado fundamental, se pueden obtener a través de la densidad electrónica de este estado.

Consecuentemente, la energía del estado fundamental es un único funcional de la densidad electrónica, que se puede descomponer en varias contribuciones:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{eN}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2.189)$$

En esta expresión, lo único que varía de un sistema a otro es la forma en la que los electrones interaccionan con los núcleos, pues las contribuciones de energía cinética y repulsión interelectrónica son siempre las mismas

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho_0(\mathbf{r}) \hat{V}_{eN} d\mathbf{r}}_{\text{dependiente del sistema}} + \overbrace{T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]}^{\text{universalmente válido}} \quad (2.190)$$

La parte de la energía independiente del sistema se puede agrupar en el *funcional de Hohenberg-Kohn*, $F_{HK}[\rho_0]$, simplifando un poco (2.190):

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) \hat{V}_{eN} d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.191)$$

Teorema 2 El funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho_0]$, devuelve el valor más bajo de energía posible si y sólo si se aplica a la densidad electrónica exacta del estado fundamental.

Este teorema equivale al principio variacional de los métodos basados en la función de onda, pues $F_{\text{HK}}[\rho]$ aplicado a cualquier densidad electrónica $\tilde{\rho}$ dará un valor de energía superior o igual a la del estado fundamental, siendo igual sí y sólo sí $\tilde{\rho} = \rho_0$.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.192)$$

Este teorema proporciona un método para mejorar la densidad electrónica de prueba a través de la minimización de la energía de la misma manera que en los métodos variacionales. Sin embargo, para que esto sea posible hay que contar con la expresión exacta de $F_{\text{HK}}[\rho]$. No obstante, la aplicabilidad de este teorema se limita al estado fundamental, por lo que no se pueden calcular energía de estados excitados de una manera directa.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn no son más que pruebas de que existe un funcional $F_{\text{HK}}[\rho]$ que, aplicado sobre una densidad electrónica del estado fundamental, devuelve el valor de la energía para dicho estado. No obstante, no hablan sobre cómo $F_{\text{HK}}[\rho]$ debe construirse. El funcional de Hohenberg-Kohn contiene la energía cinética y la repulsión interelectrónica, del que ya se ha comentado la dificultad en su descripción. Por tanto, sin ninguna guía al respecto, en la práctica sólo se pueda trabajar con una aproximación del funcional $F_{\text{HK}}[\rho]$ y ya el segundo teorema de Hohenberg-Kohn deja de ser aplicable. De hecho, es bastante frecuente que energías obtenidas con funcionales aproximados estén por debajo de la energía real del estado fundamental. En oposición a este planteamiento, el método HF usa el hamiltoniano exacto y aproxima la función de onda, justo el escenario en donde el principio variacional tiene validez.

2.5.7. La Aproximación de Kohn-Sham

Si se define el funcional $F[\rho]$,

$$F[\rho] = \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle \quad (2.193)$$

la energía se puede expresar como

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{eN} d\mathbf{r} \quad (2.194)$$

donde ρ es una densidad electrónica cualquiera y $F[\rho]$ es el funcional exacto de HK, lo que permite obtener la energía del estado fundamental minimizando $E[\rho]$. Sin embargo, hay que considerar que la densidad electrónica integra al número de electrones, es decir, esta minimización se hace bajo la restricción de que $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, que da lugar a:

$$\frac{\partial T[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_{ee}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V_{eN} = \mu \quad (2.195)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange que asegura la restricción durante la minimización. Para resolver (2.195) hay que definir los funcionales $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$, que representan a la energía cinética y a la repulsión interelectrónica respectivamente. Para ello, Gilbert⁶⁰ demostró que para cualquier densidad que se normaliza a N electrones existe un conjunto finito de funciones monoeléctricas $\{\varphi_i\}$ tal que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.196)$$

lo que se conoce como la descomposición de Gilbert de la densidad electrónica.

Kohn y Sham se aprovecharon de esta idea y consideraron dichas funciones monoeléctricas como orbitales, con lo que se pudieron establecer analogías entre la DFT y los métodos basados en la función de onda.⁶¹ Idearon un sistema de referencia formado por electrones no interaccionantes que se movían dentro de un potencial efectivo creado por el resto de los electrones, como en el modelo de Hartree y Fock. Así, introdujeron ese conjunto finito de orbitales $\{\varphi_i\}^V$ propuesto por Gilbert para descomponer la densidad electrónica en donde cada orbital describía a uno de esos electrones no interaccionantes. Bajo esta suposición, se puede proponer un funcional para la energía cinética análogo al de HF:

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.197)$$

Este funcional T_s no representa la energía cinética exacta sino una aproximación, pues las funciones φ_i no son los orbitales que forman parte de la función de onda. Para evitar confusiones, al conjunto $\{\varphi_i\}$ se le denominará de aquí en adelante orbitales Kohn-Sham (KS).

Con esta definición para la energía cinética, la energía total del sistema será

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eN} d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] \quad (2.198)$$

El término $E_{XC}[\rho]$, conocido como *energía de correlación e intercambio*, considera la parte no clásica, desconocida, de la interacción interelectrónica, fruto de los efectos mecanocuánticos, pero también de la desviación entre la energía cinética aproximada $T_s[\rho]$ y la exacta.

Resumiendo, el potencial efectivo en donde se mueven los electrones dentro del modelo de Kohn-Sham viene dado por

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{eN} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.199)$$

donde el último sumando representa el *potencial de correlación e intercambio*

$$v_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.200)$$

con el que se puede construir un hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \quad (2.201)$$

De la misma manera que en la aproximación HF, se puede formar un determinante de Slater con el conjunto de M orbitales KS $\{\varphi_i\}$. Por tanto, aplicar el hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_s$ a una función de onda construida de estas características y minimizar la energía resultante es equivalente a resolver un conjunto de M ecuaciones no acopladas,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (2.202)$$

que se conocen como *ecuaciones de Kohn-Sham*. Al igual que ocurría en el modelo de Hartree-Fock, el potencial efectivo v_{eff} depende de la densidad electrónica (eq. 2.199), por lo que vuelve a ser necesario un conjunto inicial de orbitales KS $\{\varphi_i^{(0)}\}$ que se irán mejorando iterativamente. De estas

^VLas funciones φ_i son funciones que dependen de las coordenadas de un electrón, por lo que estrictamente son orbitales. Sin embargo, en principio, no tienen ningún significado físico pues surgen de un mero artificio matemático para descomponer la densidad electrónica y hacer más tratable el cálculo de funcionales.

ecuaciones, lo único que no se conoce exactamente es el potencial de correlación e intercambio; si éste se conociera de forma exacta, las ecuaciones de Kohn-Sham devolverían el valor exacto de la energía del estado fundamental del sistema, pues el tratamiento Kohn-Sham en sí mismo no incluye ninguna aproximación. La aproximación únicamente viene en la expresión de v_{XC} , cuya formulación exacta sigue siendo el principal objetivo de la DFT. Hoy en día se han propuesto multitud de funcionales de correlación e intercambio, algunos aplicables a un mayor número de sistemas y otros más específicos, con lo que al plantear las ecuaciones de Kohn-Sham también habrá que escoger una expresión para el funcional $v_{XC}[\rho]$. Todos los pasos del algoritmo necesario para resolver la ecuación (2.202) se resumen en:

Paso 1: Definir un primer conjunto de orbitales KS de prueba $\{\varphi_i^{(0)}\}$.

Paso 2: Proponer un funcional para la energía de correlación e intercambio y calcular el potencial de correlación e intercambio según (2.200).

Paso 3: Construir el potencial efectivo según (2.199).

Paso 4: Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (eq. 2.202) y obtener un conjunto de orbitales KS mejorados $\{\varphi_i^{(1)}\}$.

Paso 5: Con este conjunto de orbitales KS mejorados, se contruye la nueva densidad $\rho^{(1)}$ (eq. 2.196). Si el cálculo ha convergido^{VI}, se obtiene el valor de la energía aproximada para el estado fundamental (eq. 2.198). En caso contrario, se vuelve al Paso 3.

2.5.8. La Búsqueda del Potencial de Correlación e Intercambio

En los métodos *post-HF* se mejora la calidad del cálculo usando un conjunto de base lo más amplio (completo) posible e incluyendo más determinantes en la expansión de la función de onda. Siguiendo estas directrices uno se asegura la obtención de un buen resultado, por lo que la precisión queda limitada a los recursos computacionales disponibles. Sin embargo, en DFT no existe una forma sistemática de mejorar la precisión del cálculo ya que la expresión que debe tener el potencial de correlación e intercambio es del todo desconocida. Por tanto, no se puede saber *a priori* si un funcional dado es mejor o peor que otro y se debe comprobar cuál de ellos reproduce mejor los resultados experimentales.

2.5.8.1. La Aproximación de Densidad Local

Esta aproximación considera que la densidad electrónica del sistema se comporta como un gas uniforme de electrones. En este gas, tanto el número N de electrones como el volumen V se consideran infinitos, mientras que la densidad electrónica $\rho = N/V$ es finita y constante en todo el gas. Siendo la densidad constante, la energía de correlación e intercambio para un punto \mathbf{r} depende sólo de la densidad en dicho punto, por lo que se habla de la aproximación de densidad local (LDA en inglés):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.203)$$

donde $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación por partícula, que se puede dividir en dos contribuciones, una de correlación (ϵ_C) y otra de intercambio (ϵ_X), que se identifican respectivamente con la correlación de Coulomb y Fermi:

$$\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.204)$$

^{VI}Los criterios de convergencia son los mismos que en el procedimiento Hartree-Fock

El método HF tiene en cuenta la parte de intercambio ya que, como los determinantes de Slater cumplen el principio de antisimetría de la función de onda, dos electrones del mismo spin se repelen. Slater encontró una expresión para la energía de correlación en función de la densidad electrónica.⁶²

$$\epsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (2.205)$$

Este funcional de intercambio se conoce *intercambio de Slater* y se abrevia con una S. Por contra, no existe una expresión analítica para la parte de correlación, aunque Vosko, Wilk y Nusair,⁶³ a través de métodos numéricos, obtuvieron una expresión muy precisa del mismo: el funcional de correlación VWN. Con estos ingredientes, un funcional E_{XC}^{LDA} sería el SVWN, que indica que la parte de intercambio se describe con el funcional de Slater y la de correlación, con el de Vosko, Wilk y Nusair.

En el caso no restringido, equivalente al UHF, se usa la aproximación de densidad de spin local, LSDA. En ella se define una densidad que representa a los electrones con spines α y otra a los electrones β .

$$\rho^\alpha = \sum_i^{N_\alpha} |\chi^\alpha|^2 \quad \rho^\beta = \sum_i^{N_\beta} |\chi^\beta|^2 \quad (2.206)$$

definiéndose la densidad de total (ρ^{tot}) y de spin (ρ^s) como la suma y la resta de estas dos:

$$\rho^{tot} = \rho^\alpha + \rho^\beta \quad \rho^s = \rho^\alpha - \rho^\beta \quad (2.207)$$

En analogía al desarrollo UHF, las densidades ρ^α y ρ^β se tratan por separado y se obtienen dos conjuntos de ecuaciones KS

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha \quad (2.208a)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta \quad (2.208b)$$

que están acopladas ya que la energía de correlación e intercambio depende tanto de la densidad de electrones con spin α como con spin β , $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. En tal caso, se puede seguir utilizando el funcional SVWN, sólo que ahora se hace depender de la densidad total, con la que se calcula una nueva ρ^α y ρ^β que sirve para calcular una nueva densidad total que defina el funcional y así sucesivamente.

La aproximación L(S)DA es muy simple conceptualmente. De hecho, es una simplificación demasiado drástica para las moléculas, donde claramente la densidad electrónica no es constante. Sin embargo, la idea de una gas de electrones se aproxima bastante bien a lo que sucede en un sólido, concretamente en los metales y otros sólidos, donde los electrones se encuentran deslocalizados por toda la red. De hecho, en este campo la aproximación L(S)DA muestra tan buenos resultados que se ha vuelto muy popular en modelización teórica de sólidos. Cuando se trata de moléculas, sorprendentemente suelen obtenerse resultados comparables a los de HF o incluso mejores, pese a que en moléculas la densidad electrónica no es absoluto homogénea. Sin embargo, estos resultados no implican que la L(S)DA esté libre de problemas, pues es bien conocida su tendencia a sobreestimar las energías de enlace debido a la mala descripción que hace del hueco de correlación e intercambio.

2.5.8.2. La Aproximación de Gradiente Generalizado

El modelo de Hartree-Fock no considera en absoluto la correlación electrónica, por lo que, aunque la LDA tenga una precisión similar a éste, no puede considerarse una teoría aceptable para problemas químicos. El problema de la LDA surge, como se ha indicado antes, al considerar constante la densidad electrónica del sistema, por lo que se podría mejorar incluyendo de alguna forma la inhomogeneidad en la densidad electrónica. Una forma sencilla de conseguirlo es hacer que el potencial de correlación e intercambio dependa, además de la densidad, de su gradiente, con lo que se considera el valor de ρ no sólo en el punto \mathbf{r} sino también en un entorno alrededor de \mathbf{r} . Esta manera de incluir la variación de la densidad electrónica en la descripción de E_{XC} se conoce como *aproximación del gradiente generalizado* (GGA en inglés).

$$E_{XC}^{GGA} [\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) d\mathbf{r} \quad (2.209)$$

Al igual que en la LDA, la energía de correlación e intercambio se divide en dos contribuciones:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.210)$$

Aunque esta partición se haga bajo el nombre de correlación e intercambio, corresponde más bien a una conveniencia matemática que a efectos debidos a la antisimetría de spin o a la repulsión coulombiana. De hecho, muchos de los funcionales de correlación e intercambio no responden a una realidad física, sino que buscan alcanzar el mejor acuerdo con el experimento, lo que refleja el carácter pragmático de la DFT. Ejemplos de funcionales de intercambio son el B88,⁶⁴ PW91⁶⁵ o PBE.⁶⁶ Los de correlación son más complejos de modelizar, aunque cabe destacar el funcional LYP,⁶⁷ que ha ganado bastante popularidad por sus buenos resultados.

Las correcciones GGA mejoran las geometrías obtenidas por LSDA y suelen dar un error promedio de 6 kcal/mol en el test de prueba G2.³⁶ Suelen describir razonablemente bien los puentes de hidrógeno pero fallan en las interacciones de Van der Waals, algo típico de la DFT ya que no tiene en cuenta el fenómeno de dispersión.

2.5.8.3. La Conexión Adiabática y los Funcionales Híbridos

En DFT, la energía de correlación tiene en cuenta contribuciones de la interacción interelectrónica y de la energía cinética. Sin embargo, al hablar del concepto de hueco, se vio que éste se originaba debido sólo a las contribuciones no clásicas en la repulsión de los electrones. La conexión adiabática es un formalismo que consigue incorporar el término de la corrección a la energía cinética dentro del hueco de correlación e intercambio.⁶⁸ Recordando la relación que hay entre el hueco de correlación e intercambio y la repulsión interelectrónica (eq. 2.181)

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Comparando esta expresión con la del funcional de la energía (eq. 2.198)

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})V_{eN} d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho]$$

se puede indentificar la relación entre h_{XC} y E_{XC}

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.211)$$

El modelo de KS considera a la molécula como un sistema con electrones no interaccionantes que están sometidos a un potencial externo que simula la interacción interelectrónica. Así, se podría pasar de un estado en donde los electrones no interaccionan a otro en donde sí lo hacen si se supone que el hamiltoniano depende de un parámetro λ ; $\lambda = 0$ representa el caso en donde no hay interacción entre los electrones mientras que $\lambda = 1$ representaría la situación en donde se consideran todos los fenómenos de interacción interelectrónica. Un hamiltoniano así tendrá la forma:

$$\hat{\mathcal{H}}^\lambda = T + V^\lambda + \lambda \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.212)$$

donde el potencial V^λ se va adaptando para que a cada valor de λ la densidad sea siempre la misma e igual a la del sistema real, con lo que $\rho(\mathbf{r})$ es independiente del valor de λ . La ecuación (2.212) determina el hamiltoniano a cualquier nivel de interacción entre los electrones, un caso intermedio entre la situación real y la ficticia sistema no interaccionante. Esta formulacion se conoce como *conexión adiabática*, según la cual la energía del sistema real se puede obtener a partir de la del no interaccionante:

$$E_{XC} = E_{\lambda=0} + \int_0^1 dE_\lambda \quad (2.213)$$

e introduciendo el concepto de hueco,

$$dE_\lambda = \int \rho(\mathbf{r}) V_{eN}^\lambda d\mathbf{r} d\lambda + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_{XC}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\lambda \quad (2.214)$$

donde hay que tener en cuenta que la densidad no depende de λ . Sustituyendo esta ecuación en la anterior:

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int_0^1 V_{eN}^\lambda d\lambda + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \int_0^1 h_{XC}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.215)$$

Si se definen v_{eff} como el potencial de atracción núcleo-electrón para el sistema real y v_s para el de los electrones no interaccionantes,

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int \rho(\mathbf{r}) \{v_{eff} - v_s\} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \int_0^1 h_{XC}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.216)$$

Además, para el sistema no interaccionante,

$$E_{\lambda=0} = T_s + \int v_s \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.217)$$

y si se define el *hueco de correlación e intercambio de acoplamiento integrado*

$$\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_{XC}^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda \quad (2.218)$$

resulta que para el sistema donde los electrones interaccionan totalmente

$$E_{\lambda=1} = T_s + \int \rho(\mathbf{r}) v_{eff} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.219)$$

Sin embargo, según las ecuaciones (2.189) y (2.181), la energía del sistema real viene descrita por:

$$E = T + \int \rho(\mathbf{r}) v_{eff} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.220)$$

Comparando estas dos últimas expresiones se aprecia cómo el hueco de correlación e intercambio de acoplamiento integrado, $\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, incorpora el error en la descripción de la energía cinética. Dicho de otro modo, la integración sobre el parámetro de acoplamiento λ incorpora en el hueco de correlación e intercambio la parte de energía cinética que no se cubrió en el sistema sin interacción. Si embargo, esta mejora se hace a costa de complicar la expresión del hueco, pues ahora depende también del parámetro de acoplamiento λ .

Normalmente, en la energía de correlación e intercambio, la parte asignada al intercambio suele ser más importante que la de correlación. Consecuentemente, obtener unos buenos resultados pasa por una descripción del componente de intercambio lo más precisa posible. La teoría Hartree-Fock proporciona una descripción exacta de la energía de intercambio debido a la antisimetría de los determinantes de Slater. Esta energía de intercambio se obtiene evaluando las integrales

$$E_X^{HF} = E_X^{exacto} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i^{KS}(1) \varphi_j^{KS}(2) | \varphi_i^{KS}(2) \varphi_j^{KS}(1) \rangle \quad (2.221)$$

donde $\{\varphi^{KS}\}$ es el conjunto de orbitales KS. Siendo rigurosos, esta expresión no corresponde al intercambio HF pues los orbitales KS no son los que diagonalizan la matriz de Fock, aunque numéricamente se comprueba que no hay mucha diferencia entre uno y otro conjunto de orbitales. Por tanto, una primera idea sería sumar esta descripción exacta de la energía de intercambio a un funcional de correlación de los descritos anteriormente:

$$E_{XC} = E_X^{exacto} + E_C^{KS} \quad (2.222)$$

Sin embargo, esta aproximación se ha mostrado incapaz de describir el enlace molecular.⁶⁹ Este fallo se debe a que, como se mencionó anteriormente, la partición en una contribución de correlación y otra de intercambio no se basa en argumentos físicos sino más bien en conveniencia matemática. Por tanto, un funcional de correlación no tiene por qué corregir las deficiencias en la descripción del hueco de correlación-intercambio del término E_X^{HF} , y de hecho es lo que ocurre generalmente.

No obstante, la conexión adiabática establece una forma rigurosa de describir la energía de correlación e intercambio. Según ésta,

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{noclas}^\lambda d\lambda \quad (2.223)$$

donde E_{noclas} representa la contribución no clásica al potencial interelectrónico. Esta fórmula conecta el sistema de electrones no interaccionantes ($\lambda = 0$) con otro en donde la interacción entre los electrones es total ($\lambda = 1$) a través de un conjunto continuo de sistemas donde la interacción es parcial ($0 \leq \lambda \leq 1$), todos ellos con la misma densidad electrónica ρ . Para poder conectar ambos sistemas es necesario conocer cuál es la dependencia de la energía de correlación e intercambio con λ . Becke⁷⁰ investigó la solución más simple: suponer una dependencia lineal, lo que lleva a que

$$E_{XC} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (2.224)$$

donde el primer término, $E_{XC}^{\lambda=0}$ es la energía de correlación e intercambio para un sistema de electrones no interaccionantes. Precisamente, Hartree y Fock plantearon su modelo sobre un sistema

de electrones no interaccionantes, por lo que este primer término, $E_{XC}^{\lambda=0}$, se trata de la energía de intercambio asociada a un determinante de Slater construido con el juego de orbitales KS que definen el sistema (eq. 2.221).

En el otro extremo, $E_{XC}^{\lambda=1}$ es la energía de correlación e intercambio del sistema donde la interacción interelectrónica es total, que si se considera la aproximación LSDA vendrá dada por:

$$E_{XC}^{\lambda=1} \approx E_{XC}^{LSDA} = \int \rho^{tot}(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] d\mathbf{r} \quad (2.225)$$

Por tanto, la ecuación (2.224) se puede reescribir como:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2}E_X^{HF} + \frac{1}{2}E_{XC}^{LSDA} \quad (2.226)$$

que se conoce como funcional *half and half* porque el intercambio HF se incluye en una proporción del 50 %. Además, esta inclusión del intercambio Hartree-Fock es muy diferente a la que se describía en (2.222) pues ahora no se sabe decir si se hace una corrección LSDA al intercambio exacto o si se está corrigiendo con el intercambio exacto el funcional LSDA.

En el mismo artículo donde propone el funcional *half and half*, Becke da un enfoque más práctico a la consideración del intercambio HF y sugiere que (2.226) se puede expresar genéricamente como:

$$E_{XC} = c_0 E_X^{HF} + c_1 E_{XC}^{LSDA} \quad (2.227)$$

donde c_0 y c_1 son dos constantes que se ajustan para reproducir lo más fielmente posible los resultados experimentales^{VII}. La variación de dichos parámetros no muestran sino diferentes dependencias de la energía de correlación e intercambio con el parámetro λ .

Ese mismo año, Becke propone un nuevo funcional basado en tres parámetros: el BPW91⁷¹

$$E_{XC}^{BPW91} = E_{XC}^{LSDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + bE_X^{B88} + cE_C^{PW91} \quad (2.228)$$

donde el resultado del ajuste fijó los parámetros en $a = 0.20$, $b = 0.72$ y $c = 0.81$.

Este tipo de estrategia abre una nueva vía a toda una familia de funcionales que, mediante parametrización y posterior ajuste a resultados experimentales, introducen más o menos cantidad de intercambio HF. Así, por incluir intercambio Hartree-Fock, algo que está fuera del formalismo de la DFT, este tipo de funcionales se conocen como *funcionales híbridos*, y están cobrando mucha popularidad debido a la alta calidad de sus resultados, que en ocasiones consiguen recuperar efectos más allá de segundo orden. Entre ellos destaca notablemente el funcional B3LYP,⁷² que ha conseguido el status de ser el funcional por defecto cuando se abordan problemas químicos. Este funcional tiene una expresión análoga al BPW91 sólo que se usa el funcional de correlación LYP en lugar del PW91.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_{XC}^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (2.229)$$

donde la cantidad de intercambio HF incluido, determinada por a , es de 28 %.

^{VII}En DFT, se suelen ajustar los funcionales para reproducir las energías contenidas en la base de datos G2

2.6. Métodos de Análisis de Población y de Interacciones Interatómicas

Los capítulos anteriores se han dedicado a encontrar métodos para obtener de una manera más o menos precisa la función de onda del sistema a través de diversas aproximaciones a la ecuación de Schrödinger. Al resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene de forma casi inmediata la energía total del sistema. Sin embargo, esta no es la única propiedad de interés que se puede calcular gracias a la función de onda. De hecho, la Química se basa en los electrones, en cómo estos se distribuyen entre los diferentes átomos del sistema y cómo éstos “enlazan” los átomos unos con otros, lo que hace necesario hablar de “carga neta” o “enlace”. Esto obliga a la Química Cuántica a crear herramientas para extraer estas propiedades de interés químico a partir de la función de onda.

2.6.1. Análisis de Población Basados en Orbitales: Mulliken y Orbitales Naturales de Enlace (NBO)

La densidad electrónica asociada a un orbital viene dada como:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^2(\mathbf{r}) \quad (2.230)$$

Si este orbital está expandido dentro de un conjunto no-ortogonal de funciones de base $\{\chi_a\}$,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{ab}^{M_{\text{basis}}} c_a c_b \chi_a \chi_b \quad (2.231)$$

Sabiendo la ocupación n_i del orbital ϕ_i , el número total de electrones viene dado según:

$$\sum_i^{N_{\text{orb}}} n_i \int \phi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_{ab}^{M_{\text{basis}}} \left(\sum_i^{N_{\text{orb}}} n_i c_{ai} c_{bi} \right) \int \chi_a \chi_b d\mathbf{r} = \sum_{ab}^{M_{\text{basis}}} \mathbf{D}_{ab} \mathbf{S}_{ab} = N_{\text{elec}} \quad (2.232)$$

donde \mathbf{D} y \mathbf{S} son las matrices densidad y de solapamiento respectivamente.

El *Análisis de Población de Mulliken* usa la matriz $\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ para distribuir los electrones en aportaciones atómicas.⁷³ Los elementos diagonales $D_{aa}S_{aa}$ es el número de electrones del orbital atómico a , y los elementos extradiagonales $D_{ab}S_{ab}$ son los electrones compartidos entre los orbitales a y b . Esto implica que hay que decidir cómo se reparten los electrones entre dos orbitales. La opción más simple, y la usada por este análisis, es que se repartan a partes iguales, por lo que el elemento $D_{ab}S_{ab}$ representa entonces la mitad de los electrones compartidos entre a y b . Sabiendo el número de electrones por orbital, el número de electrones del átomo A será la suma de todos los electrones de los orbitales que pertenezcan a dicho átomo

$$\rho_A = \sum_{a \in A}^{M_{\text{basis}}} \mathbf{D}_{ab} \mathbf{S}_{ab} \quad (2.233)$$

y, a partir de este valor se puede obtener la carga parcial del átomo A en la molécula:

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (2.234)$$

Aunque conceptualmente sencillo y muy rápido de computar, el análisis de poblaciones de Mulliken presenta una serie de desventajas:

1. Los elementos diagonales pueden ser mayores de dos, lo que viola el principio de exclusión de Pauli al haber más de dos electrones ocupando un orbital.

2. Los elementos de fuera de la diagonal pueden ser negativos. Esto significaría un número negativo de electrones compartidos entre dos funciones de base, lo que carece sentido físico.
3. No hay ninguna razón objetiva para que los electrones compartidos entre dos átomos se distribuyan a partes iguales. De hecho, esta carga compartida tendría que estar polarizada hacia el átomo más electronegativo.
4. El átomo A puede tener funciones de base de exponente muy bajo que describen carga en regiones muy alejadas de dicho átomo que incluso pueden corresponder al átomo B . Sin embargo, la carga descrita por esa función se contabilizaría para el átomo A aunque en realidad perteneciera a B . Esto produce además que el análisis de Mulliken no converga a un valor concreto según se aumenta el conjunto de base.
5. Los momentos dipolar, cuadrupolar, ... no se reproducen con las cargas obtenidas por este análisis de población.

Por estos problemas, el análisis de Mulliken se usa sobre todo para analizar tendencias y cargas relativas más que para valores absolutos siempre que se usen conjuntos de base pequeños o de tamaño medio (con funciones cercanas a los núcleos en los que están centradas). Esta limitación ha motivado la búsqueda de otros métodos de análisis de población que solucionen estos inconvenientes y puedan dar valores de cargas absolutas más fiables.

Un método de análisis de población muy popular se basa en Orbitales Naturales (NO en inglés). Estos orbitales son los autovectores de la matriz reducida de primer orden (ec. 2.235), mientras que los autovalores corresponden a su ocupación.

$$\gamma_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N_{\text{elec}} \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_{\text{elec}}}) \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_{\text{elec}}}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_{\text{elec}}} \quad (2.235)$$

Weinhold y colaboradores⁷⁴ aprovecharon este concepto de orbital natural para distribuir los electrones entre orbitales atómicos y moleculares y poder así derivar las cargas atómicas y los enlaces moleculares. Supongamos que las funciones de base se han dispuesto de manera que primero están las funciones del átomo A , después las del átomo B y así sucesivamente:

$$\chi_1^A, \chi_2^A, \chi_3^A, \dots, \chi_1^B, \chi_2^B, \chi_3^B, \dots, \chi_1^C, \chi_2^C, \chi_3^C, \dots \quad (2.236)$$

con lo que la matriz densidad se puede escribir en bloques de funciones de base que pertenezcan a un centro en particular:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^{AA} & \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{AC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AB} & \mathbf{D}^{BB} & \mathbf{D}^{BC} & \vdots \\ \mathbf{D}^{AC} & \mathbf{D}^{BC} & \mathbf{D}^{CC} & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.237)$$

Los *Orbitales Naturales Atómicos* (NAO) de A se obtienen diagonalizando el bloque \mathbf{D}^{AA} , los de B con el bloque \mathbf{D}^{BB} y así sucesivamente. Por lo general, estos NAOs no serán ortogonales y, por tanto, sus ocupaciones no suman al número total de electrones, por lo que habrá que ortogonalizarlos.

Los orbitales naturales atómicos se suelen parecer bastante a los orbitales de los átomos aislados y se pueden clasificar en una “base mínima natural”, que corresponde a los orbitales ocupados en el átomo aislado, quedando un conjunto de orbitales naturales “Rydberg”, con ocupaciones cercanas a cero. Normalmente, ocurre que los NAO de base mínima natural alojan la mayoría de los electrones, por lo que es deseable que la ortogonalización cambie la forma de estos orbitales lo menos posible, por lo que se suele usar una ortogonalización ponderada con ocupaciones. En resumen, el prodecimiento para obtener NAO es como sigue:

1. Cada bloque atómico en la matriz densidad se diagonaliza para obtener un conjunto de NAOs no ortogonalizados, los “pre-NAOs”.
2. Los pre-NAOs altamente ocupados de un átomo se ortogonalizan con los pre-NAOs altamente ocupados de los restantes mediante una ortogonalización ponderada con ocupaciones.
3. Los pre-NAOs con ocupaciones muy bajas de cada centro se ortogonalizan con los pre-NAOs altamente ocupados del mismo centro a través de un algoritmo estándar de Gram-Schmidt.
4. Los pre-NAOs con ocupaciones bajas de un centro se ortogonalizan con los pre-NAOs con ocupaciones bajas de los centros restantes mediante una ortogonalización ponderada con ocupaciones.

Tras este algoritmo se obtiene un conjunto de NAOs ortogonales, y los elementos diagonales de la matriz densidad en esta base son las ocupaciones de los orbitales. Como en el análisis de Mulliken, sumando todas las poblaciones de los orbitales correspondientes a un átomo A se obtiene la carga de A . Sin embargo, el análisis en términos de NAO presenta ventajas sobre el de Mulliken ya que:

- Los NAOs se definen a partir de la matriz densidad, por lo que su ocupación siempre estará entre 0 y 2.
- Convergen a valores bien definidos a medida que el conjunto de base aumenta.
- Como los NAOs se obtienen a través de la matriz densidad, también se puede hacer sobre funciones correlacionadas.

Sin embargo, como ocurría con el análisis de Mulliken, puede ocurrir que los NAOs se extiendan lejos del átomo en el que se han definido, por lo que pueden describir densidad que esté cercana a otro núcleo pero que se contabiliza para el átomo sobre el que están centrados.

Una vez que se la matriz densidad se ha transformado a la base de NAOs, los enlaces entre átomos surgen a partir de los bloques extradiagonales. Para determinar estos *Orbitales Naturales de Enlace* (NBO) hay que seguir los siguientes pasos:

- Los NAOs de un bloque atómico en la matriz densidad con una ocupación muy próxima a dos (mayor de 1.999) se identifican como orbitales de core y son eliminados de la matriz densidad
- Los NAOs de un bloque atómico de la matriz densidad que tengan una ocupación alta (mayor de 1.90) se identifican con orbitales que alojan pares de electrones libres. Su contribución a la matriz densidad también se elimina.
- Se considera cada par atómico (AB, AC, BC, \dots) y estos subbloques dos a dos (de donde se han eliminado los orbitales de core y pares libres) se diagonaliza. Los NBOs se identifican como autovectores con grandes ocupaciones (digamos mayores de 1.90).

- Si la suma de las ocupaciones de los orbitales de core, pares libres y NBOs es menor que el número total de electrones, se considera que el número de NBOs es insuficiente. En tal caso, se disminuye la ocupación requerida para seleccionar a los NBOs en el paso anterior. Alternativamente, se puede iniciar la búsqueda de enlaces que impliquen a tres centros.

2.6.2. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

2.6.2.1. Introducción

Gran parte de la investigación en Química se basa en que los átomos y ciertos grupos de átomos (grupos funcionales) poseen ciertas propiedades que transfieren a las moléculas en donde se encuentran. Este hecho ha sido ampliamente contrastado experimentalmente más allá de toda duda pero, ¿es justificable desde un punto de vista mecano-cuántico? Para responder a esta pregunta, y dar una base teórica a esta transferabilidad de propiedades en las que se basa la Química, Bader y colaboradores han desarrollado lo que han dado a llamar *Teoría Cuántica de Átomos En Moléculas* (QTAIM).⁷⁵ La propiedad central de esta teoría es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y las densidades de energía, mediante las cuales se define lo que es un átomo dentro de una molécula y de qué manera sus propiedades individuales contribuyen a las propiedades globales del sistema.

2.6.2.2. La Topología de la Densidad Electrónica

La topología de la densidad electrónica de una molécula está dominada por las fuerzas atractivas que los núcleos ejercen sobre los electrones. Esta fuerza atractiva provoca que la característica topológica de la densidad electrónica más evidente son los máximos que presenta en las posiciones nucleares. Un máximo es un punto en donde el gradiente de una función es cero. No obstante, los máximos no son los únicos puntos de interés en la topología de la densidad electrónica. En general, cualquier punto en donde la primera derivada, el gradiente, se anula será un punto importante. Estos puntos se conocen como *puntos críticos* (*cp* en inglés) de la densidad electrónica.

Los puntos críticos se clasifican en función de su rango ω y signatura σ , simbolizados como (ω, σ) . El rango es el número de curvaturas no nulas de la densidad electrónica en el punto crítico. Un punto crítico con rango menor de tres es inestable, pues cualquier pequeña alteración de la estructura molecular hará que tal punto evolucione hasta alcanzar uno de rango tres. Por tanto, en estructuras en equilibrio, sólo se encontrarán puntos críticos con rango tres. Por otro lado, la signatura es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, es decir, cada curvatura contribuye ± 1 según sea positiva o negativa.

Con la restricción de tres para el valor del rango, sólo existen cuatro tipos de puntos críticos en un sistema en equilibrio:

- $(3, -3)$, donde todas las curvaturas son negativas. Estos puntos corresponden a máximos de la densidad electrónica, por lo que indican las posiciones nucleares y, en consecuencia, se conocen como *puntos críticos nucleares* (*nep*).
- $(3, -1)$, donde hay dos curvaturas negativas y una positiva. Estos puntos se denominan *puntos críticos de enlace* (*bep*). La dirección asociada a la curvatura positiva, en la que el *bep* representa un mínimo de densidad electrónica, conecta dos núcleos que forman enlace.
- $(3, +1)$, donde hay una curvatura negativa y dos positivas. Se conocen como *puntos críticos de anillo* (*rep*) y se dan cuando existen estructuras cíclicas.
- $(3, +3)$, donde todas las curvaturas son positivas. Son los *puntos críticos de caja* (*cep*) y representan un mínimo de la densidad electrónica. Se producen cuando varios anillos se disponen de manera que confinan una región del espacio.

El número de puntos críticos que pueden coexistir en un sistema viene determinado por:

$$n_{\text{NCP}} + n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} + n_{\text{CCP}} = \begin{cases} 1 & \text{para moléculas aisladas} \\ 0 & \text{para cristales infinitos} \end{cases} \quad (2.238)$$

donde n es el número del tipo de cp indicado como subíndice. La primera ecuación, la relación de Poincaré-Hopf, es válida para moléculas aisladas, mientras que la segunda, la ecuación de Morse, se aplica en redes periódicas e infinitas. El conjunto de puntos $\{n_{\text{NCP}}, n_{\text{BCP}}, n_{\text{RCP}}, n_{\text{CCP}}\}$ se conoce como *conjunto característico* y con la ecuación (2.238) se puede determinar si se han hallado todos los puntos críticos del sistema o falta aún alguno por encontrar.

Por otro lado, además del gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, es de interés su hessiano. Como la matriz hessiana es simétrica, es por tanto diagonalizable. Si se hace esto, se obtienen tres autovalores, λ_1 , λ_2 y λ_3 , que dan el valor de la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ en las direcciones definidas por los autovectores \vec{v}_1 , \vec{v}_2 y \vec{v}_3 asociados a cada autovalor. El proceso de diagonalización no varía la traza de una matriz. Así, se puede definir la laplaciana de la densidad electrónica, es decir, la traza de la matriz hessiana, como

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.239)$$

Cuando $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, entonces la densidad electrónica en \mathbf{r} es menor que en el resto de puntos de su entorno, lo que indica que la carga tiende a ser retirada de ese punto. Por el contrario, si la laplaciana es negativa, el valor de la densidad electrónica en \mathbf{r} es mayor que en el resto de puntos de su entorno y, por tanto, \mathbf{r} es un punto en donde se acumula densidad de carga.

2.6.2.3. El Campo Vectorial Gradiente de la Densidad de Carga

El campo vectorial gradiente de la densidad de carga está formado por el conjunto de trayectorias trazadas por el vector gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ para una geometría \mathbf{X} dada. Cada una de estas trayectorias empieza en un punto aleatorio \mathbf{r}_0 para el que se calcula el gradiente. A continuación, se hace un pequeño desplazamiento $\Delta\mathbf{r}$ en la dirección del gradiente y se vuelve a calcular el gradiente del nuevo punto. Se sigue así hasta que la trayectoria termina. Todas estas trayectorias empiezan y terminan en un punto crítico y, por cómo están construidas, no se pueden cortar.

Este campo gradiente encierra un particionamiento natural del espacio molecular en regiones Ω que contienen un único núcleo, por lo que se conocen como *cuencas atómicas*, y se identifican con un átomo en una molécula. Las superficies que encierran cada una de estas regiones son superficies de flujo cero en el campo vectorial gradiente, es decir, son superficies que no son cortadas por ninguna trayectoria definida por el vector gradiente:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \vec{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.240)$$

donde $\vec{n}(\mathbf{r})$ es un vector normal a la superficie $S(\Omega)$ y \mathbf{r} es un punto que pertenece a la misma. Dentro de cada una de estas regiones, todas las trayectorias del campo vectorial gradiente terminan en el *ncp*, que refleja cómo los electrones son atraídos por los núcleos. De esta manera, un átomo en una molécula se define como la unión del núcleo y su cuenca nuclear asociada, que a su vez se une a otras cuencas mediante una o más superficies de flujo cero, pudiendo situarse una de ellas en el infinito.

La presencia de una superficie de flujo cero entre dos cuencas nucleares indica la presencia de una interacción enlazante entre los núcleos asociados a la misma. En tal caso, existe una dirección que une ambos átomos a lo largo de la cual la densidad electrónica es máxima: esta línea define

el *camino de enlace*. Dentro del camino de enlace, el mínimo de densidad electrónica se alcanza en el punto crítico de enlace, que además coincide con el punto en donde el camino de enlace corta a la superficie de flujo cero que separa ambos átomos. En general, la existencia de un camino de enlace y el *bcp* asociado se suele considerar indicador de un enlace químico entre ambos átomos.

El conjunto de todos los caminos de enlace que se pueden trazar en una geometría en equilibrio, así como los puntos críticos de enlace asociados a los mismos, constituyen el grafo molecular. El grafo molecular recupera el concepto tradicional de estructura molecular y permite localizar cambios en la estructura a lo largo de la reacción.

La Figura 2.3 ilustra todos los conceptos desarrollados hasta ahora. En ella se representan las líneas de contorno de la densidad electrónica (izda.) y el campo vectorial $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (dcha.). En dicha

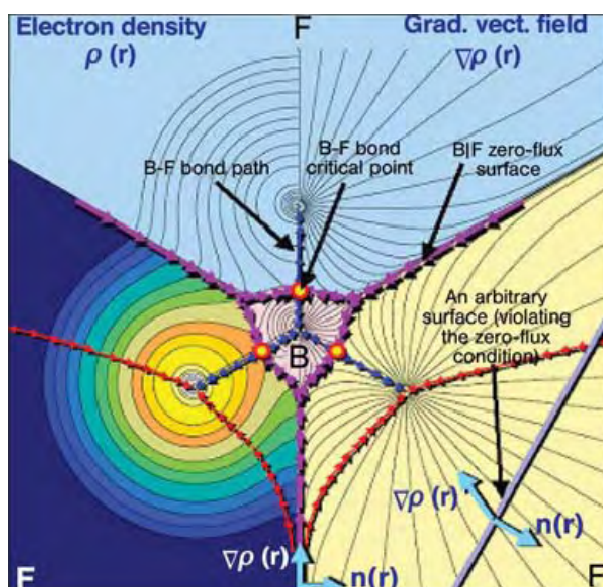


Figura 2.3: Representación de la densidad electrónica y el campo vectorial $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para la molécula de BF_3 .⁷⁵

figura se pueden apreciar los máximos de $\rho(\mathbf{r})$ donde se encuentran los núcleos de B y F por la proximidad creciente de las líneas de contorno que representan la densidad electrónica. Por otro lado, se puede observar fácilmente que todas las trayectorias del campo vectorial gradiente (parte amarilla de la figura) convergen en el átomo de flúor y boro. Asimismo, en violeta, se muestran las superficies de flujo cero que definen cada una de las cuencas atómicas. En azul aparece una superficie escogida al azar para mostrar que cualquier otra superficie que no delimita una cuenca atómica tiene un flujo neto del campo vectorial gradiente. En amarillo destacan los *bcp*, que conectan con los núcleos a través de los caminos de enlace, resaltados en azul.

2.6.2.4. La Partición Atómica de las Propiedades Moleculares

Dividir el espacio molecular en cuencas que se asocian fácilmente a un átomo particular permite inferir la contribución que un átomo en concreto tiene en una propiedad molecular global. Esto es posible ya que el valor esperado de un operador promediado en todo el espacio viene dado por la suma del valor esperado de dicho operador promediado en cada una de las M cuencas

nucleares Ω_i :

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécula}} = \sum_i^M \left(N \int_{\Omega_i} \left\{ \int \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau' \right\} d\mathbf{r} \right) \quad (2.241a)$$

$$= \sum_i^M \left(\int_{\Omega_i} \rho_O d\mathbf{r} \right) = \sum_i^M O(\Omega_i) \quad (2.241b)$$

donde $d\tau'$ simboliza la integración respecto a las coordenadas espaciales de todos los electrones menos uno y respecto a las coordenadas de spin de todos los electrones. A la vista de esta ecuación, a cada propiedad definida por el operador \hat{O} se le puede asociar una densidad de dicha propiedad en el espacio $\rho_O(\mathbf{r})$ que se puede escribir como una suma de contribuciones atómicas obtenidas promediando el operador \hat{O} dentro del volumen del átomo.

Si este operador fuera $\hat{O} = \hat{1}$, entonces el observable que se obtendría sería la población electrónica.

$$N(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_j \int_{\Omega_i} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_j S_{ji}(\Omega_i) \quad (2.242)$$

donde $S_{ji}(\Omega_i)$ es la diagonal de la matriz de solapamiento evaluada dentro de la cuenca atómica. Esta expresión permite definir la carga electrónica que corresponde a cada átomo según esta partición del espacio molecular, de lo que inmediatamente se puede calcular la carga parcial de cada átomo según:

$$q(\Omega_i) = Z_{\Omega_i} - N(\Omega_i) \quad (2.243)$$

2.6.2.5. Propiedades del Enlace

Cuando existe un enlace entre dos átomos, sus cuencas asociadas comparten una superficie de flujo cero. Esta condición implica la presencia de un punto crítico de enlace entre ambos con una única curvatura positiva. Las dos trayectorias que parten de este *bcp* y están asociadas a esta curvatura positiva son las que definen el camino de enlace. Por tanto, la teoría AIM cuenta con un elemento, el *bcp*, que depende de la naturaleza de un enlace existente entre dos átomos, de manera que las propiedades de este punto pueden servir para identificar el tipo de interacción que se ha establecido, con lo que la AIM también se puede usar como una herramienta para investigar la naturaleza del enlace químico.

La Densidad Electrónica del BCP

Un enlace químico se produce por una acumulación de carga entre dos núcleos que minimiza la repulsión entre ambos. Por tanto, es lógico que la densidad electrónica en el punto crítico de enlace esté ligada a la fortaleza del enlace. De hecho, se puede relacionar el valor de la densidad en este punto, ρ_b , con el orden de enlace:⁷⁶

$$\text{BO} = \exp [A (\rho_b - B)] \quad (2.244)$$

donde A y B son constantes que se ajustan empíricamente. En general, ρ_b es mayor de 0.20 a.u. para interacciones covalentes y menor de 0.10 a.u. para interacciones entre sistemas capa-cerrada: puentes de hidrógeno, enlaces iónicos, uniones de Van der Waals,...

La Longitud del Camino de Enlace

La distancia de un *bcp* al núcleo A determina el *radio enlazado* de este átomo A relativo a la interacción definida por el *bcp*, y se denota como $r_b(A)$. Si el camino de enlace coincide con el eje internuclear, entonces la suma de los dos radios enlazados asociados, la *longitud del camino de*

enlace, coincide con la distancia internuclear. Por contra, puede ocurrir que el camino de enlace se desvíe del eje internuclear, es decir, se muestre curvado con respecto a éste. Tales situaciones se presentan en enlaces para los que la teoría química tradicional predice algún tipo de tensión, como en los anillos de ciclos pequeños. En casos así, la longitud del camino de enlace es mayor que la distancia internuclear y la medida de esta diferencia puede servir como indicativo de la magnitud de la tensión a la que está sometida dicho enlace.

La Laplaciana de la Densidad Electrónica en el BCP

La laplaciana en el *bcp* es la suma de las tres curvaturas de la densidad en dicho punto (eq. 2.239), donde las dos curvaturas perpendiculares al camino de enlace, λ_1 y λ_2 serán negativas (considerando $|\lambda_1| > |\lambda_2|$), mientras que la tercera, a lo largo del camino de enlace, es positiva. En un enlace químico, la densidad de carga tiende a acumularse en el eje de enlace para disminuir la repulsión internuclear. Esta tendencia de acumulación de carga en esta dirección se mide por los valores de las curvaturas perpendiculares a la dirección del camino de enlace. Por contra, debido a que los núcleos atraen a los electrones, existe una tendencia opuesta a retirar carga del camino de enlace y acumularla sobre los núcleos, que se determina con el valor de la curvatura a lo largo del camino de enlace.

En los enlaces covalentes, las dos curvaturas negativas son las predominantes pues se tiende a copartir electrones, y así $\nabla^2 \rho(r) < 0$. Por el contrario, en enlaces entre sistemas capa cerrada, la interacción se caracteriza por una disminución de densidad de carga entre la superficie de contacto entre ambas cuencas y $\nabla^2 \rho(r) > 0$. Si embargo, puede ocurrir que enlaces covalentes presenten un *bcp* con una laplaciana positiva, como en los enlaces covalentes fuertemente polares (C–N, C–O o C–F), debido al elevado carácter iónico que presentan, o en enlaces con una baja densidad electrónica en el *bcp*, como en la molécula F_2 .

La Elipticidad del Enlace

La elipticidad mide hasta qué punto la densidad electrónica se acumula preferentemente en un plano dado que contiene al camino de enlace, y se define como

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.245)$$

Si $\lambda_1 = \lambda_2$, entonces $\varepsilon = 0$ y el enlace tiene simetría cilíndrica, como el enlace simple C–C en etano o el triple enlace C–C del acetileno. Por tanto, ε mide el carácter π del enlace hasta el límite del doble enlace. Una vez pasado este límite, vuelve a decaer hasta anularse nuevamente en el enlace triple.

La Densidad de Energía en el BCP

La densidad de energía potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, también conocida como campo del virial, es el potencial efectivo promedio experimentado por un único electrón en el punto \mathbf{r} en un sistema pluri-partícula. El campo del virial evaluado en cualquier punto del espacio es siempre negativo, y su integración sobre todo el espacio determina la energía potencial de la molécula. La expresión local del teorema del virial muestra la relación entre el campo del virial, la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ y la laplaciana para una estructura \mathbf{X} estable:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m} \right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (2.246)$$

con

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} N \int \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi \, d\tau' \quad (2.247)$$

Como $G(\mathbf{r}) > 0$ y $\mathcal{V}(\mathbf{r}) < 0$, siendo \mathbf{r} el *bcp*, si $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r}) < 0$, las interacciones en el enlace están dominadas por la disminución de energía potencial y, por tanto, muestran una interacción covalente. Al contrario, interacciones para las que $\nabla^2 \rho_b(\mathbf{r}) > 0$ están dominadas por un exceso local de energía cinética, indicando una interacción entre sistemas capa-cerrada.

La densidad de la energía electrónica total en el *bcp* viene dada por:

$$H_b = G_b + \mathcal{V}_b \quad (2.248)$$

La energía electrónica total se obtiene cuando la densidad de energía electrónica se integra en todo el espacio. H_b es negativa para interacciones con una significativa compartición de electrones, por lo que el signo de la densidad de energía en el *bcp* sirve como indicativo del carácter covalente del enlace. Con este criterio para determinar la covalencia del enlace se elimina la proporción 2:1 que aparece cuando se usa el signo de la laplaciana (eq. 2.246), por lo que algunos autores proponen la densidad de energía es un mejor indicativo de la naturaleza covalente o no del enlace respecto a la laplaciana.⁷⁷

2.6.3. La Función de Localización Electrónica

Aún cuando la Química carecía del formalismo conferido por la Mecánica Cuántica, las teorías imperantes para explicar los fenómenos químicos daban al concepto de par electrónico una importancia capital. Los electrones siempre van por pares: si hay enlace, se comparte un par de electrones, y si no están enlazando, se habla de pares libres. De hecho, las moléculas con un número impar de electrones (los radicales libres) son muy reactivas, lo que se justifica por la necesidad de dichos sistemas de emparejar todos sus electrones. Por tanto, una vez la Mecánica Cuántica dotó a la Química de las herramientas necesarias se centraron en buscar formas de seguir la distribución de los pares electrónicos de la molécula para ratificar las teorías tradicionales.

La Función de Localización Electrónica (ELF) fue propuesta inicialmente por Becke y Edgecombe⁷⁸ como una medida de la probabilidad de encontrar pares de electrones en un sistema. En forma de distribución Lorentziana, $\eta(r)$, (ec. 2.249), los valores de la ELF se pueden confinar en el intervalo [0,1] y así un valor próximo a 1 indica una alta probabilidad de encontrar en esa región del espacio pares de electrones con spins opuestos, mientras que tiende a cero en zonas donde hay una gran probabilidad de encontrar electrones con spins paralelos.

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D}{D_0}\right)^2} \quad (2.249)$$

con

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2.250)$$

$$D_0 = \frac{3}{10} (2\pi^2)^{5/3} \rho^{5/3} \quad (2.251)$$

Consecuentemente, la ELF se puede considerar una densidad de probabilidad de pares electrónicos, por lo que, haciendo un símil con la densidad electrónica, se puede considerar la ELF como una función potencial, con información química, y definir un campo vectorial en \mathbb{R}^3 a partir de su gradiente $\nabla \eta(\mathbf{r})$, análogo al campo virial de $\nabla \rho(\mathbf{r})$. Dentro de este campo vectorial se pueden distinguir dos clases de puntos: unos en donde $\nabla \eta(\mathbf{r}) \neq 0$ y otros en donde $\nabla \eta(\mathbf{r}) = 0$; a estos últimos se les conoce como puntos críticos. Del conjunto de puntos críticos se distinguen aquéllos donde la matriz hessiana evaluada en dicho punto tiene todos sus autovalores positivos: son los

atractores. La localización de puntos críticos es importante ya que en el campo vectorial se pueden construir trayectorias que partan de ellos, siendo el punto crítico en cuestión un límite α de la trayectoria, o que terminen en ellos, siendo un límite ω , a las que habría que añadir aquellas trayectorias que comienzan o terminan en el infinito. El conjunto de trayectorias que tienen un punto crítico como límite ω se consideran una variedad estable de dicho punto crítico, mientras que su variedad inestable es el conjunto de trayectorias para las cuales es un límite α . Una variedad estable de un atractor constituye la *cuenca* de dicho atractor, mientras que la variedad estable de otro punto crítico que no es atractor es un separatriz, es decir, el límite entre cuencas.

La partición topológica del campo vectorial $\nabla\eta(r)$ da lugar a cuencas de atractores que se pueden asociar con enlaces y pares libres de electrones.^{79,80} Hay dos grandes tipos de cuencas. Por un lado están las cuencas de core $C(A)$ que rodean al átomo A siempre que tenga un número atómico $Z > 2$ y que contiene los electrones de core. Por otro lado están las cuencas de valencia, que alojan los electrones de valencia y se caracterizan en base al número de cuencas de core con las que limitan. Dicho número se llama *orden sináptico*. Las cuencas monosinápticas, $V(A)$, corresponden a los pares libres a los que alude el modelo de Lewis del enlace, mientras que las cuencas polisinápticas corresponde a pares repartidos entre varios núcleos. En particular, las cuencas disinápticas $V(A, X)$ corresponden a enlaces entre dos centros; las cuencas trisinápticas $V(A, X, Y)$, a enlaces entre tres núcleos, y así sucesivamente. Los átomos de hidrogeno originan cuencas especiales, llamadas cuencas protonadas, $V(X, H)$, ya que no tienen electrones de core y entonces dichas cuencas contarían formalmente como cuencas de core a pesar de estar formadas por electrones de valencia.

Para visualizar fácilmente cada una de estas cuencas es útil el concepto de dominio de localización.⁸¹ Un dominio de localización es un volumen limitado por una o más isosuperficies con un valor de la ELF $\eta(r) = k$ y que contiene un atractor (*dominio irredicible*) o más (*dominio reducible*), en cuyo caso se pueden dividir en varios dominios irreducibles aumentando el valor de la isosuperficie.

2.6.3.1. La Población de la Cuenca y la Fluctuación de la Población

La población de la cuenca Ω_i se obtiene integrando la densidad electrónica dentro de los límites de la cuenca:

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr \quad (2.252)$$

Las poblaciones de las cuencas deben cumplir la condición de completitud (Ec. 2.253) y deben sumar al número total de electrones

$$\sum_i \bar{N}(\Omega_i) = N \quad (2.253)$$

De la misma forma que la población se puede calcular la densidad de spin correspondiente a cada cuenca

$$\langle \mathbf{S}_z \rangle_{\Omega_i} = \frac{1}{2} \int_{\Omega_i} (\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)) dr \quad (2.254)$$

Sin embargo, la Mecánica Cuántica establece que el electrón no se encuentra en una región determinada sino que siempre hay una posibilidad no nula de encontrarlo en cualquier región del sistema. Esto, traducido a la partición topológica de la ELF, viene a decir que las cuencas no tienen una población fija sino que habrá cierta cantidad de carga que se transferirá entre las cuencas que, sumado a la relación de completitud dada por la ecuación (2.253) indica que las poblaciones de las diferentes cuencas se encierran interrelacionadas. Esta relación se puede establecer a través de

la matriz covarianza, que muestra la correlación entre las poblaciones de las diferentes cuencas. Los elementos de esta matriz se definen como:

$$\langle cov(\Omega_i, \Omega_j) \rangle = \int_{\Omega_i} \int_{\Omega_j} \pi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 - \bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j) \quad (2.255)$$

donde $\pi(r_1, r_2)$ se refiere a la densidad de pares. Así, los elementos de la matriz covarianza representa la diferencia entre la población de pares real $\pi(r_1, r_2)$ y su análogo clásico $\bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j)$, es decir, la incertidumbre cuántica en la población de la cuenca. En particular, los elementos diagonales, las varianzas $\sigma^2(\Omega_i)$, son una medida de la incertidumbre mecanocuántica de la población de la cuenca, es decir, el grado de fluctuación el par electrónico, un efecto observado por primera vez por Bader y Stephens.^{82,83}

Debido a la relación de completitud de la población de las cuencas, se puede establecer otra relación similar entre las covarianzas:

$$\sum_j \langle cov(\Omega_i, \Omega_j) \rangle = 0 \quad (2.256)$$

que permite descomponer la fluctuación de la población de una cuenca i en contribuciones provenientes de cada una de las cuencas j con quien deslocaliza carga:

$$\sum_{j \neq i} \frac{-\langle cov(\Omega_i, \Omega_j) \rangle}{\sigma^2(\Omega_i)} = 1 \quad (2.257)$$

Además, la covarianza tiene una clara relación con los índices de deslocalización $\delta(\Omega_i, \Omega_j)$ definidos por Fradera en el contexto de la teoría AIM,⁸⁴ que cuantifican la deslocalización electrónica entre las cuencas Ω_i y Ω_j .

$$\langle cov(\Omega_i, \Omega_j) \rangle = - \frac{\delta(\Omega_i, \Omega_j)}{2} \quad (2.258)$$

Una covarianza o índices de deslocalización no nulos refleja un intercambio de población entre las diferentes cuencas y, en consecuencia, una fluctuación de carga entre diferentes átomos. La fluctuación de carga refleja que hay varias estructuras de Lewis resonantes que participan en la descripción del sistema, por lo que a través de estos índices se puede determinar los diferentes pesos que tiene cada una de estas.⁸⁵

2.6.3.2. Criterios para la Clasificación de Enlaces

Richard Bader clasificó las interacciones entre las moléculas en interacciones de capa cerrada o por compartición de electrones.⁸⁶ En el análisis del campo gradiente $\nabla\eta(r)$ la existencia de interacciones capa cerrada o por compartición de electrones se determina por la presencia o ausencia de cuencas di- o polisinápticas.^{79,81}

Las interacciones por compartición de electrones engloba a los enlaces covalentes, dativos y el enlace metálico y todos los enlaces derivados de éstos. Estos enlaces se caracterizan por la presencia de una cuenca disináptica entre los dos núcleos que forman enlace con una población cercana a dos electrones (para enlaces simples) o de más de dos electrones (para enlaces múltiples).^{87,88} Además, la dispersión de la población de la cuenca, medida por la raíz cuadrada de la varianza de la cuenca $\sigma^2 \bar{N}(\Omega_i)$, es muy baja o pequeña comparada con la población total de la cuenca disináptica, signo de una gran localización del par en la región internuclear.

Por contra, en las interacciones entre capas cerradas no se encuentra una cuenca disináptica sino que alrededor de los átomos sólo existen cuencas de valencia monosinápticas, que tendrán una población cercana a dos (para un único par libre) o mayor de dos (para varios pares libres). En todo caso, la dispersión de la población de las cuencas es muy baja ya que los electrones se encuentran altamente localizados sobre cada uno de los átomos.⁸⁷

Bibliografía

- [1] de Broglie, L. *Recherche sur la Theorie des Quanta*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias de la Universidad de París (1924).
- [2] Schrödinger, E. *Ann. Physik.*, **79** (1926), 361.
- [3] Levine, I. N. *Química Cuántica*. Prentice Hall, Madrid, 5ª edición (2001).
- [4] Szabo, A. y Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, Nueva York, 1ª edición (1989). Edición Revisada.
- [5] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928), 89.
- [6] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **35** (1930), 210.
- [7] Fock, V. Z. *Physik*, **61** (1930), 126.
- [8] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **34** (1929), 1293.
- [9] Condon, E. U. *Phys. Rev.*, **36** (1930), 1121.
- [10] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Willey & Sons, Chichester, 2ª edición (2006).
- [11] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951), 69.
- [12] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc.*, **A205** (1951), 541.
- [13] Lödewig, P.-O. *J. Chem. Soc.*, **18** (1950), 365.
- [14] Pople, J. A. y Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 571.
- [15] Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960), 296.
- [16] Koopmans, T. *Physica*, **1** (1933), 104.
- [17] Andrés, J. y Bertrán, J. (Eds.). *Theoretical and Computational Chemistry: Foundations, Methods and Techniques*, capítulo 3. Publications de la Universitat Jaume I (2007) .
- [18] Lipkowitz, K. B. y Boyd, D. B. (Eds.). *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5, capítulo 2. VCH, Nueva York (1984) .
- [19] Shavitt, I. *Mol. Phys.*, **94** (1998), 3.
- [20] Brillouin, L. *Actualities Sci. Ind.*, **71** (1934), 159.
- [21] Cramers, C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Willey, Chichester, 2ª edición (2004).
- [22] Møller, C. y Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, **46** (1934), 618.

- [23] Binkley, J. S. y Pople, J. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **9** (1975), 618.
- [24] Pople, J. A.; Binkley, J. S.; y Seeger, R. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **10** (1976), 1.
- [25] Pople, J. A.; Seeger, R. y Krishnan, R. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **11** (1977), 149.
- [26] Raghavachari, K. y Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.*, **14** (1978), 91.
- [27] Raghavachari, K.; Pople, J. A.; Pople, E. S. y Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 5579.
- [28] Cremer, D. y He, Z. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 6173.
- [29] Barlett, R. J. *J. Phys. Chem.*, **93** (1989), 1697.
- [30] Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. y Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.*, **157** (1989), 479.
- [31] Pople, J. A.; Head-Gordon, M. y Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 5968.
- [32] He, Z. y Cremer, D. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **25** (1991), 43.
- [33] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K. y Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 5622.
- [34] Pople, J. A.; Schlegel, H. B.; Raghavachari, K.; Defrees, D. J.; Binkley, J. S.; Frisch, M. J.; Wite-side, R. A.; Hout, R. F. y Hehre, W. J. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **15** (1981), 269.
- [35] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W. y Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 7221.
- [36] URL <http://www.cse.anl.gov/OldCHMwebsiteContent/compmat/G2-97.htm>.
- [37] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V. y Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 7764.
- [38] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Kedziora, G. y Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **114** (2001), 9287.
- [39] Grev, R. S. y Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.*, **91** (1989), 7305.
- [40] McLean, A. D. y Chandler, G. *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 5639.
- [41] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C. y Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **106** (1997), 1063.
- [42] Roos, B. O. "Examples of MC Wave Functions." En P.-O. Widmark (Ed.), "European Summerschool in Quantum Chemistry 2009," Vol. 2. Lund University Press (2009) .
- [43] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J. y Wolinski, K. *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 5483.
- [44] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å. y Roos, B. O. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **96** (1992), 1218.
- [45] Roos, B. O. y Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.*, **245** (1995), 215.
- [46] Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P.; Serrano-Andrés, L.; Pierloot, K.; Merchán, M. y Molina, V. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **388** (1996), 257.
- [47] Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. y Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.*, **288** (1998), 299.
- [48] Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. y Lindh, R. *J. Chem. Phys.*, **122** (2005), 104107.
- [49] Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. y Jablonski, M. *J. Chem. Phys.*, **119** (2003), 4294.

- [50] Rubio-Pons, O.; Serrano-Andrés, L. y Merchán, M. *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001), 9664.
- [51] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **36** (1930), 57.
- [52] Lewars, E. *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts (2003).
- [53] Baerends, E. J.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Guerra, C. F.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grünin, M.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; Krykunov, M. V.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Wo, T. K.; Yakovlev, A. L. y Ziegler, T. *ADF2009.01*. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. URL <http://www.scm.com>.
- [54] Rico, J. F.; Lopez, R.; Ramirez, G. y Ema, I. *J. Comput. Chem.*, **25** (2004), 1984.
- [55] Boys, S. F. *Proc. Royal Soc. London*, **258** (1950), 402.
- [56] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. y Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, Nueva York (1986).
- [57] Koch, W. y Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2ª edición (2001).
- [58] Andrés, J. y Bertrán, J. (Eds.). *Química Teórica y Computacional*, capítulo 2. Publications de la Universitat Jaume I (2000).
- [59] Hohenberg, P. y Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136** (1964), B864.
- [60] Gilbert, T. L. *Phys. Rev. B*, **12** (1975), 2111.
- [61] Kohn, W. y Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1133** (1965), A140.
- [62] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385.
- [63] Vosko, S. J.; Wilk, L. y Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **58** (1980), 1200.
- [64] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **38** (1988), 3098.
- [65] Dobson, J. F.; Vignale, G. y Das, M. P. (Eds.). *Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions*. Plenum Press, Nueva York (1998).
- [66] Perdew, J. P.; Burke, K. y Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 3865. Erratum: *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997), 1396.
- [67] Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785.
- [68] Mercero, J. M.; Matxain, J. M.; López, X.; York, D. M.; Largo, A.; Eriksson, L. A. y Ugalde, J. M. *Int. J. Mass Spect.*, **240** (2005), 37.
- [69] Clementi, E. y Chakravorty, S. J. *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 2591.
- [70] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 1372.
- [71] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5648.

- [72] Stephens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F. y Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **98** (1994), 11623.
- [73] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **36** (1962), 3428.
- [74] Reed, A. E.; Curtiss, L. A. y Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **88** (1988), 899.
- [75] Matta, C. F. y Boyd, R. J. (Eds.). *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. Wiley, Weinheim (2007).
- [76] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford. U.K. (1990).
- [77] Cremer, D. y Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984), 627.
- [78] Becke, A. D. y Edgecome, K. E. *J. Chem. Phys.*, **92** (1990), 5397.
- [79] Silvi, B. y Savin, A. *Nature*, **371** (1994), 683.
- [80] Häussermann, U.; Wengert, S. y Nesper, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33** (1994), 2069.
- [81] Savin, A.; Silvi, B. y Colonna, F. *Can. J. Chem.*, **74** (1996), 1088.
- [82] Bader, R. F. W. y Stephe, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975), 7391.
- [83] Bader, R. F. W. *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Vol. 1, págs. 15 – 38. Reidel, Dordrecht (1975) .
- [84] Fradera, X.; Auster, M. A. y Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999), 304.
- [85] Silvi, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004), 256.
- [86] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford Univ. Press, Oxford (1990).
- [87] Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S. y Fässler, T. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36** (1997), 1809.
- [88] Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Noury, S. y Silvi, B. *J. Compt. Chem.*, **14** (1999), 1517.

Chapter 3

Results

The present thesis explores the intimate mechanisms behind the fragmentations produced in disulphides and diselenides by electron attachment. To get a broader view of the process, the set of molecules investigated has been chosen so that the effect of asymmetry and the varying electronegativity of the substituents linked to the S–S or Se–Se bonds is also taken into account. The results obtained show that the bond cleavages triggered upon electron capture follow a mechanism much more intricate than previously assumed.

The results presented in this section intend to be just a summary of the main findings of this work. For further details, readers are referred to the papers included in the Appendix I. For the sake of clearness, this summary is organised in two parts. The first one focuses on the electron capture process (Article I and II) as well as the geometrical changes and alterations of the bonding situations which this process causes. These anionic species have activated bonds, which can undergo cleavages quite easily. These bond ruptures, triggered by the electron attachment process, are discussed in the second part (Articles III, IV and V), where the possible products and the mechanisms needed to reach them are detailed. Thanks to this mechanistic study it is possible to understand the origins of the different reactivity between disulphides and diselenides.

3.1. Theoretical Framework

The popularity of DFT in the Quantum Chemistry community because of its high accuracy at a low computational price has turned it into the first method of choice for many theoretical investigations of chemical reactions. However, approximate functionals suffer from the self-interaction error (an unbalanced description of the Coulomb and exchange terms), which becomes especially important for odd-electron systems,^{1–3} as is the case when dealing with the anions included in this study. This failure of DFT has been more recently renamed delocalisation error, since it has been claimed that DFT underestimates the energy of systems bearing fractional charges produced by delocalisation.⁴ Consequently, DFT methods predict too large electron affinities or bond lengths when an electron is added to a closed-shell molecule to form an open-shell anion,^{5–7} which is exactly the same process here considered. Additionally, DFT overestimates the bond length and the binding energy of two-centre-three-electron (2c3e) linkages,⁸ which casts serious doubts on the reliability of DFT for this kind of systems. However, since the self interaction and delocalisation errors go in the opposite sense for HF, the use of the BH&H functional proposed by Becke⁹ including 50% of exact exchange seems to be a good compromise. Actually, the BH&HLYP functional, which combines the BH&H and LYP¹⁰ exchange and correlation functionals, respectively, has shown good performance at describing 2c3e bonds.⁸ However, it has been proven that the extent of the self-interaction error varies along the potential energy surface (PES). Therefore, although a particular hybrid functional gives good results around a certain region of

the PES, like at the minimum, it is likely to fail at exploring other areas, which represents a serious drawback for determining the mechanisms involved in the electron capture dissociation of disulphides and diselenides with DFT based methods.

Due to the problems arising when using DFT, the perturbative approach MP2 seems a safer alternative. Conversely, this methods may also lead to erroneous results if the HF reference is not a good zeroth order approach.¹¹ Thus, a more accurate method, including correlation effects beyond second order, should be used to assess the BH&HLYP and MP2 values. For disulphides, the method of choice was QCISD, since with the computers and programs we had at that time it was the highest level of theory we could afford. However, when the study of diselenides started, new machines and programs were available and we could extend our theoretical approach until CCSD(T). In addition to that, G3 estimates, which are known to provide an accurate description of these systems,^{12,13} have also been included for the computation of the electron affinities. However, since the Gaussian03 program has not implemented the G3 method for atoms beyond argon, for diselenides this method has been substituted by G2 expecting similar results. The 6-31++G(d,p) basis set (BS1) will be used for geometry optimizations, since it is flexible enough to properly describe the bonding situations of these molecules. Of special relevance is the inclusion of diffuse functions, important and almost compulsory to describe the extra electron placed far from the nuclei in anions. A vibrational analysis was performed to ensure that the optimised geometries were true minima. Final energies will be obtained with single-point calculations with a larger basis set expansions. Again, because of the different programs and computer facilities, for disulphides the 6-311++G(3df,2p) (BS2) basis set was utilised whereas for diselenides, the larger aug-cc-pVTZ one (BS3) was employed. The geometry optimizations and vibrational analysis with BS1, single-point DFT calculations and single point calculations with BS2 at the MP2 and QCISD levels have been performed with the Gaussian 03 suite of programs,¹⁴ while the single point calculations with BS3 at the MP2 and CCSD(T) levels were carried out with the MOLPRO 2009.01 package.¹⁵

As this study involves radicals, the possible multireference character of the ground state wavefunction has to be considered. The methods used so far do not account for this, so multireference methods have been included in this study, in particular the CASSCF/CASPT2 approach. Geometries were optimized at the CASSCF level with the atomic natural orbital (ANO) basis set described by Widmark and co-workers¹⁶ contracted to S[4s3p2d1f]/C,N,O,F[3s2p1d]/H[2s1p] (ANO1). This basis set has too many primitive functions and was used just for disulphides, since for diselenides calculations become too expensive. For these molecules, the ANO basis set of Pierloot et al.,¹⁷ with fewer primitive functions, contracted to Se[5s4p3d]/C,N,O,F[3s2p1d]/H[2s1p] was employed (ANO2). With these geometries, high-level energies were obtained with the second-order perturbation multireference CASPT2 method. Again, there are discrepancies between disulphides and diselenides relative to the basis set. For the former, the same set of primitive functions of ANO1 was utilised but contracted to S[6s5p4d2f]/C,N,O,F[5s4p3d1f]/H[4s2p]. However, for diselenides, an assessment revealed that the best results were obtained with BS3 of the CCSD(T) calculations. In cases of near degeneracies, the results were checked with the Multi-state CASPT2 (MS-CASPT2) method¹⁸ to check that these near degeneracies were not an artefact of the non-orthogonality of the CASPT2 solutions. The active space was formed by distributing 10 electrons (11 in the case of anions) in eight orbitals (nine for the anions). The multireference calculations were performed with the MOLCAS package of programs.¹⁹

To characterise the changes in the bonding situations triggered by electron attachment, some population analysis techniques have been employed. One of them is provided by the atoms in molecules (AIM) theory, with special interest in the the electron density, its Laplacian and energy density at the different bond critical points (BCPs). This analysis has been carried out with the DGrid 4.5 program.²⁰ These results have been complemented with the electron localization

function (ELF) approach. ELF grids and basin integrations have been evaluated with the TopMod package.²¹

3.2. The Electron Attachment Process

3.2.1. Geometrical Changes

Tables 1 and 2 of paper I (II) show the different geometrical parameters of the series of disulphides (diselenides) considered in our theoretical survey calculated at different theoretical levels: DFT (B3LYP and BH&HLYP), MP2, CASSCF and QCISD/CCSD. In general, all these methods agree quite well and predict roughly the same geometrical distortions upon electron capture. However, there are also some significant discrepancies. As expected, B3LYP gives too long bond distances for the linkages activated upon electron attachment. Conversely, BH&HLYP performs quite well and, surprisingly, with results much closer to the QCISD/CCSD estimates than the MP2 ones. Figure 3.1 (3.2) summarises the main bond activations present in the disulphide (diselenide) anions.

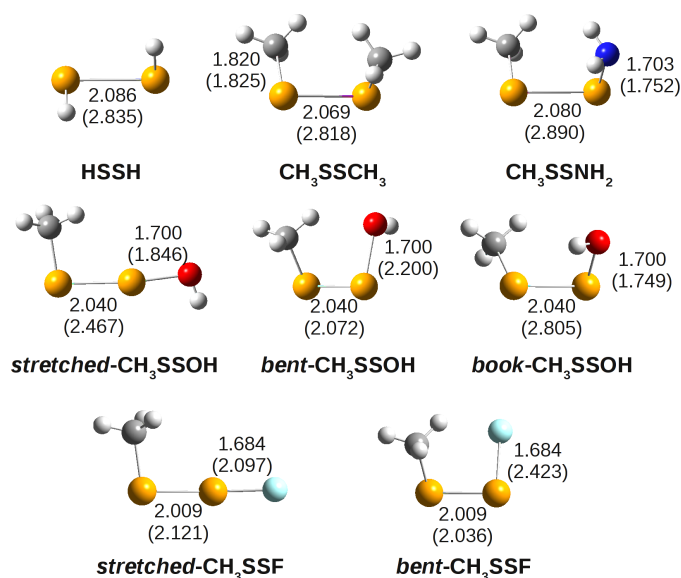


Figure 3.1: Main bond activations produced upon electron attachment in disulphides. Bond distances (in Ångstroms) for the neutral (anion) were calculated at the QCISD level of theory with the 6-31++G(d,p) basis set expansion

At first glance, both disulphides and diselenides can be separated according two groups: those which form only one stable (HAAH, CH₃AACH₃ and CH₃AANH₂, A = S, Se) anionic structure and those for which more than one stable anion is found (CH₃AAOH and CH₃AAF, A = S, Se). This apparently arbitrary classification hides a more fundamental reason. For the first group, where disulphides (diselenides) are bearing substituents of low electronegativity, the electron capture process leads exclusively to the activation of the A–A linkage, while the other bonds remain practically unperturbed. This agrees with previous related works on disulphides^{22–27} (diselenides^{27,28}), which reported that, after the addition of an extra electron, these molecules showed a great lengthening of the A–A bond.

This is not the case, however, when the substituent X linked to the disulphide (diselenide) bridge have a high electronegativity. For X = OH, three stable anions can be identified. There is

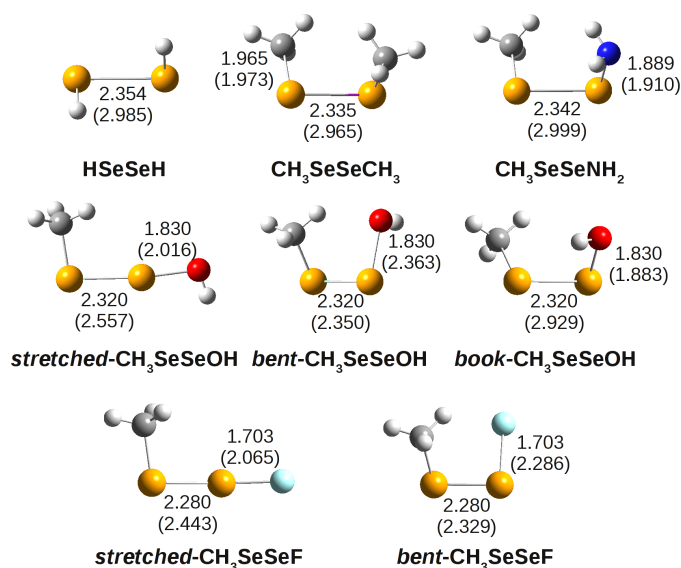


Figure 3.2: Main bond activations produced upon electron attachment in diselenides. Bond distances (in Ångstroms) for the neutral (anion) were calculated at the CCSD level of theory with the 6-31++G(d,p) basis set expansion

one, named *book*, which is similar to those previously described as only the activation of the A–A bond is observed and it retains the typical book conformation of disulphides (diselenides). On the contrary, another isomer, named *bent*, just elongates the A–O linkage, with a simultaneous closing of the $\angle AAO$ angle. There is a third anion, the *stretched* one, which represents an intermediate situation between the other two conformers since both bonds, A–A and A–O, are activated. This structure owes its name to the appreciable opening of the $\angle AAO$ angle. Concerning the fluoride derivatives, only two anions are obtained: the *bent* one, where only the A–F bond gets activated, and the *stretched* isomer, where both linkages are elongated although the A–F one to a larger extent.

These findings on CH₃AAOH and CH₃AAF are very important since they oppose common knowledge as bond activations different than those of the A–A bonds are observed. As a matter of fact, to the best of our knowledge only Antonello and co-workers²⁴ have obtained similar results. However, this discovery would have no relevance if the anions investigated were not stable. Theoretically, this can be done by checking the eigenvalue of the HF canonical single occupied molecular orbital (SOMO), where the extra electron has been added. The eigenvalue of that orbital is always (see Supporting Information of Articles I and II) negative, corresponding to bound solutions of the system. Another indication about the stability of the anionic molecules, experimentally measurable, is given by the adiabatic electron affinity (Tables 3 of Articles I and II), being, again, positive in all cases.

The dependence of bond activations of the anions with respect to the nature of the substituent can be rationalised in terms of the orbital which accommodates the extra electron. Actually, for [HAAH][−], [CH₃AACH₃][−], [CH₃AANH₂][−] and the *book* isomer of [CH₃AAOH][−], the extra electron occupies the $\sigma^*(A-A)$ antibonding MO, for the *bent* isomers of [CH₃AAOH][−] and [CH₃AAF][−], the $\sigma^*(A-X)$ one, and for the *stretched* derivatives, the SOMO is, curiously, a combination of two antibonding orbitals of each A–A and A–X bond, although with a higher weight of the $\sigma^*(A-X)$ one for the *stretched* [CH₃AAF][−] anions (see Figures 1, 2 and 3 of Articles I and II). This situation can be seen as if two orbitals, the $\sigma^*(A-A)$ and $\sigma^*(A-X)$ antibonding MOs, competed to allocate the extra electron. Low electronegative substituents would favour the oc-

cupation of the $\sigma^*(A-A)$ antibonding MO, whereas highly electronegative substituents would stabilise the $\sigma^*(A-X)$ antibonding MO and, thus, allowing its occupation. This stabilisation is not only due to the increasing electronegativity of X but also a result of the anomeric delocalisation between the lone pairs of X into the $\sigma^*(A-X)$ antibonding MO.^{29–31} This two-state model of the nature of the anion will have an influence in the stability of the anions, which is represented in Figure 3.3 for the disulphides (the diselenides would give the same picture). According to this model, the anion is not the more stable the larger the electronegativity of X is, but will follow a trend described by the blue, dashed line. Curiously, the same trend is found for the EA values in the CH_3AAX series of compounds (see Figure 4 of Articles I and II), which confirms our model.

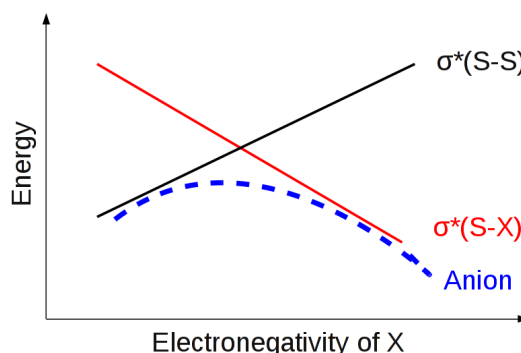


Figure 3.3: Energy of the $\sigma^*(S-S)$ and $\sigma^*(S-X)$ MOs and the anion resulting from the interaction between the two with respect to the electronegativity of X

3.2.2. The Nature of the Bonding

The addition of an extra electron causes modifications into the electronic structure of the systems under study, which produce the aforementioned geometrical activations but also alterations in the bonding situations of these molecules. To get better insight into these latter variations and the bonding situations of the resulting anions, some techniques have been used.

3.2.2.1. The A–A Bond

Table 4 and Figure 6 of Article I and Table 5 of Article II summarise the main topological features of the electron density at the BCPs of the A–A and A–X bonds. From these results it can be seen an important decrease of the ρ at the BCP of the activated A–A linkages. In particular, for $X = H, CH_3, NH_2$ and for the *book* isomer of CH_3AAOH ρ at the BCP of the A–A bond diminishes as much as 75% upon electron attachment. This fact, together with the positive value of $\nabla^2\rho$ and the near-zero energy density evaluated at this point, seems to suggest that the A–A interaction is produced mainly from dispersion, which is supported by the absence of a disynaptic $V(A,A)$ basin of the ELF (Figure 5 of Articles I and II).

This picture of the bond contrasts with the values of the dissociation energies (Table 3.1), too high for dispersive interactions. The aforementioned topological features of ρ and ELF are typically found for 2c3e bonds, which present high dissociation energies as they are stabilised by a charge fluctuation between the bonding centres,^{32–35} represented by the resonance $BC^- \longleftrightarrow ^-BC$. If the electronegativity (EA) of the fragments is highly dissimilar, this resonance equilibrium will be shifted towards one of the resonant forms, and the charge fluctuation stabilisation will be lost. Actually, an exponential decrease of the dissociation energy of cationic (anionic) 2c3e bonds with the relative IP (EA) of its fragments has been found both by theoretical³⁴ and experimental³⁶ means.

Table 3.1: Adiabatic EA (in eV) of the fragments, their difference (in absolute value), and the dissociation energy (in kJ mol^{-1}) of the anion of the molecule formed by these fragments calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory.

fragment 1	EA	fragment 2	EA	ΔEA	D_e
HS	2.24	HS	2.24	0.00	108
HSe	2.23	HSe	2.23	0.00	104
CH_3	1.80	CH_3	1.80	0.00	104
CH_3Se	1.84	CH_3Se	1.84	0.00	122
CH_3S	1.80	NH_2S	1.14	0.66	57
CH_3Se	1.84	NH_2Se	1.43	0.41	92
CH_3S	1.80	OHS	1.59	0.21	96 ^a
CH_3Se	1.84	OHSe	1.78	0.07	126 ^a
CH_3S	1.80	FS	2.25	0.45	148 ^b
CH_3Se	1.84	FSe	2.34	0.49	128 ^b
CH_3SS	1.72	OH	1.74	0.02	90 ^c
CH_3SeSe	1.91	OH	1.74	0.17	137 ^c
CH_3SS	1.72	F	3.31	1.59	64
CH_3SeSe	1.91	F	3.31	1.40	77

^a Value of the *book* isomer. ^b Value of the *stretched* isomer. ^c Value of the *bent* isomer.

Obviously, for the symmetry derivatives, HAAH and CH_3AACH_3 , the AX moieties have the same EA and, hence, they show strong bonds. However, when ΔEA increases, as in CH_3AANH_2 , a significant bond weakening is observed (see Table 3.1). However, since the interaction stabilising 2c3e bonds is a charge fluctuation between the bonding centres, a better insight into the bonding situations could be obtained if the extent of such delocalisation was determined. This can be done with the delocalisation indexes³⁷ $\delta(\text{B,C})$ between the lone-pair monosynaptic basins between the bound atoms B and C, which can be related to the number of electrons delocalised between both basins. Actually, high values of these indexes (ca. 0.5) have been previously reported for a series of 2c3e bonds,³⁸ and almost a linear dependence has been found between these indexes and the dissociation energy of the bonds.³⁹

For HAAH, CH_3AACH_3 and CH_3AANH_2 , Table 3.2 shows that the charge fluctuation between the A centres is more important for the ions. Consequently, the resonant forms $^-\text{A}-\text{A} \longleftrightarrow \text{A}-\text{A}^-$ should be expected to have a higher contribution to the total wavefunction than the covalent component, $\text{A}:\text{A}$. The same situation is found for the *book* isomer of $[\text{CH}_3\text{AAOH}]^-$, although it is noteworthy that in this case D_e is larger than for $[\text{CH}_3\text{AANH}_2]^-$, which is coherent with the smaller ΔEA and larger $\delta(\text{A,A})$ values of the former.

As far as the *stretched* isomers are concerned, it is remarkable the high value of the $\delta(\text{A,A})$ index for $\text{X} = \text{O}$. This is so since, as indicated by the SOMO, the extra electron roams between the $\sigma^*(\text{A}-\text{A})$ and $\sigma^*(\text{A}-\text{X})$ antibonding MOs, which is also supported by the similar values of the EA of the ACH_3 , AOH , AACH_3 and OH fragments. This enhances the charge fluctuation along the $\text{A}-\text{A}$ bond with the consequent disappearance of the disynaptic $\text{V}(\text{A,A})$ basin. This extreme situation is not found for $\text{X} = \text{F}$ where the extra electron is more localised towards the fluorine, which diminishes the charge fluctuation along the $\text{A}-\text{A}$ linkage and, hence, the $\text{V}(\text{A,A})$ is not destroyed.

Table 3.2: Delocalisation indexes between the lone-pair monosynaptic basins of both A atoms, $\delta(A,A)$, and A and the substituent X, $\delta(A,X)$

		A = S		A = Se	
		$\delta(A,A)$	$\delta(A,X)$	$\delta(A,A)$	$\delta(A,X)$
HAAH	neutral	0.30		0.40	
	anion	0.49		0.52	
CH ₃ AACH ₃	neutral	0.35		0.40	
	anion	0.54		0.57	
CH ₃ AANH ₂	neutral	0.39		0.21	
	anion	0.49		0.55	
CH ₃ AAOH	neutral	0.39	0.43	0.45	0.53
	stretched	0.89	0.76	0.96	0.52
	bent	0.50	0.43	0.60	0.40
	book	0.51	0.51	0.59	0.57
CH ₃ AAF	neutral	0.40	0.73	0.48	0.67
	stretched	0.67	0.56	0.48	0.58
	bent	0.57	0.31	0.50	0.32
OHAAF	neutral	0.49	0.72	0.54	0.67
	anion	0.70	0.48	0.78	0.54
FAAF	neutral	0.54	0.72	0.58	0.66
	anion	1.72	0.65	1.54	0.64

3.2.2.2. The A–X Bond

Regarding the hydroxyl derivatives, the similar electronaffinity of CH₃AA and OH suggest that they are prone to form 2c3e bonds, which agrees with the high values of D_e for the A–O linkage as well as those of $\delta(A,O)$.

With respect to the A–F bond, the large value of ΔEA for the CH₃AA and F fragments indicate that the formation of 2c3e bonds is not so favourable in this case. Actually, the value of $\delta(A,F)$ is low, specially for the *bent* derivatives, in accordance to their dissociation energy, close to the lower bound of D_e for 2c3e bonds (65–85 kJ mol⁻¹). All this indicates that the charge fluctuation stabilisation in the A–F for the *bent* derivatives is low. This limit situation is somewhat alleviated in the *stretched* isomer since the negative charge is more localised on the A–A bond, thanks to the more similar EA of the CH₃A and AF fragments and, consequently, the values of $\delta(A,F)$ increase.

3.2.2.3. The Effect of Asymmetry

In the previous discussion the electronegativity of the substituent X emerged as a major factor influencing the nature of the A–A and A–X linkages. However, we wonder whether asymmetry is also another element to take into account. To investigate this point, the molecules OHAAF and FAAF have been included in our survey, as the main difference between them is symmetry. In all four systems (OHSSF, OHSeSeF, FSSF and FSeSeF) the electron capture process leads to a significant lengthening of the A–F bond, while the other ones are practically unperturbed (see Figure 7 of Article I and Figure 6 of Article II). This finding confirms that the bonding activation triggered by electron attachment depends mainly on the electronegativity of the substituent X.

As a matter fact, that is the main conclusion we reach when we perform the study on disulphides as in both [OHSSF]⁻ and [FSSF]⁻ the S–S bond resembles covalent in both cases as indi-

cates the presence of V(S,S) disynaptic basins (Figure 8 of Article I). However, for the symmetric derivative, that basin is a bit suspicious both in its shape and its population of nearly 7 e. According to this value, the S–S interaction would have a bond order of 3.5 and the $[\text{FSSF}]^-$ anion would be better described with the unlikely $\text{F}^- + \text{S}_2^+ + \text{F}^-$ resonant form. A structure with such charge separation should be highly unstable. Due to electronegativity, the fluorines should bear the negative charge, and because of symmetry both F atoms should have the same charge ($^{-0.5}\text{FSSF}^{-0.5}$), which is confirmed by a NBO charge population analysis (see Supporting Information of Article I). This charge distribution is obtained from the resonance $^-\text{FSSF} \longleftrightarrow \text{FSSF}^-$, which implies a high charge fluctuation along the S–S bond.

Due to the apparent doubts about the results of FSSF, the bonding situation of this molecule is revisited in the study of diselenides. For $[\text{FSeSeF}]^-$, ELF shows again a disynaptic basin with a population of 7 e. However, if the Dgrid package is employed for the ELF calculation instead of TopMod, this disynaptic basin splits into two monosynaptic ones with a large charge fluctuation between them (see Table 3.2 and Figure 7 of Article II). This confirms our hypothesis about the importance of the $^-\text{FSSF} \longleftrightarrow \text{FSSF}^-$ resonance, which is supported by Natural Resonance Theory since it predicts for this resonance a weight of 53% in the total wavefunction. This finding led us to a revision of the results for $[\text{FSSF}]^-$, where the picture of two monosynaptic basins with large covariances is also obtained and is the one reflected in Table 3.2. These new results suggest that the charge fluctuation in $[\text{FAAF}]^-$ is so large that causes the disappearance of the V(A,A) disynaptic basin. Conversely, this charge fluctuation is less important for $[\text{OHAAF}]^-$, where asymmetry enables the localisation of the negative charge close to fluorine and, as a result of that, a V(Se,Se) disynaptic basin is observed with a significant population. In conclusion, a better study of the OHAAF and FAAF systems reveals that, although the activation of the A–X bond just depends on the electronegativity of X, asymmetry turns out a fundamental requirement to retain the covalent nature of the A–A linkage.

3.3. Bond Cleavage Processes

The characterisation of the anions formed upon electron capture allows a better understanding of the bond rupture reactions which they can undergo. Based on the previous discussion on the bond activations according to the nature of X, for X = H, CH₃ and NH₂ the A–A bond fission is expected, for CH₃AAOH breaking of both linkages, A–A and A–O, may be observed while for X = F is more likely to obtain the cleavage of the A–F union since even for the *stretched* isomer this is the most elongated bond.

Regarding the rupture of the A–A, this process may become quite intricate. 2c3e bonds have an electrostatic and a spin charge, which at the minimum of the PES are delocalised between both A atoms. However, as the A–A stretches, these electrostatic and spin charges may get separated, being each of the located at a different AX fragment, a phenomenon which is known as *charge-spin separation*. More details about the implications of this situation are found in Article III, but summarising it implies that the crossing of two states is needed in order to obtain this localisation of the spin and electrostatic charges.

Articles IV and V show comparison between the electronic states of the anion and those of the structure formed after the rupture of the A–A bond to evaluate the existence of the aforementioned state crossing. For X = H and CH₃ no Conical Intersection (CI) was found since, for symmetry reasons, no charge localisation is necessary as both the AX and ACH₃ fragments are identical.

This is not the case for $[\text{CH}_3\text{AANH}_2]^-$, where asymmetry imposes that one of the fragments, in particular ACH₃, is negatively charged. Initially, the $[\text{CH}_3\text{AANH}_2]^-$ anion has the negative

charge delocalised between both A atoms as the unpaired electron is accommodated into the $\sigma^*(\text{A}-\text{A})$ antibonding orbital. The charge localisation necessary to obtain the final products can be accomplished if the $\sigma^*(\text{A}-\text{A})$ antibonding MO combines with the $\sigma(\text{A}-\text{A})$, which gives rise to two p orbitals localised on each A atom. This picture is actually found in the conical intersection which intervenes in the dissociation of the A–A linkage, as it can be seen in Figure 2 of Article III. Once the charge localisation has occurred, the reaction proceeds and these two degenerate states split apart, obtaining $[\text{ACH}_3]^- + [\text{ANH}_2]^\bullet$. The lower energy of $[\text{ACH}_3]^- + [\text{ANH}_2]^\bullet$ with respect to $[\text{ACH}_3]^\bullet + [\text{ANH}_2]^-$ contradicts what should be expected from the electronegativity values of carbon and nitrogen but is a consequence of the stabilisation of the $[\text{ANH}_2]^\bullet$ radical by means of a resonance between the lone pairs of A and N. For this radical, the $\pi^*(\text{A}-\text{N})$ antibonding MO is partially occupied and, hence, the A–N bond has some multiple character. Conversely, for the $[\text{ANH}_2]^-$ anion, this MO is doubly occupied and, consequently, this resonance stabilisation is lost.

However, one of the most remarkable results of our survey is that the breaking of the A–A bond is not the most favourable process from the thermodynamic point of view but the release of neutral molecules, CH_4 and NH_3 . Nevertheless, the high energy barriers which have to be surmounted to reach these products in $[\text{CH}_3\text{AACH}_3]^-$ and $[\text{CH}_3\text{SSNH}_2]^-$ hamper the release of CH_4 and NH_3 , being the A–A bond fission, with lower barriers, the most favourable reaction as experimentally observed.

Concerning the CH_3AAF system, the most favourable process seems to be the release of HF for two reasons:

1. The high electronegativity of F produces that the A–F bond is already quite activated upon electron attachment, so it can be easily broken
2. The proton transfer between the $[\text{CH}_3\text{AA}]^\bullet$ and F^- moieties subsequently formed is almost barrierless.

The high electronegativity of F also produces the A–A bond to be little activated and, thus, the $[\text{ACH}_3]^\bullet + [\text{AF}]^-$ channel lies quite high in energy, $[\text{CH}_2\text{AA}]^- + \text{HF}$ being mainly the products which should be experimentally observed.

The fragmentations undergone by CH_3AAOH represent an intermediate situation between those of CH_3AAF and those disulphides (diselenides) bearing low electronegative substituents, as the electron attachment process produces the lengthening of both A–A and A–X linkages. In fact, the reaction barriers of both bond cleavages are of similar energy and also the products obtained after these bond fissions. The main difference between both $[\text{CH}_3\text{SSOH}]^-$ and $[\text{CH}_3\text{SeSeOH}]^-$ is, however, the products of the A–O bond rupture. Because of the more diffuse orbitals of selenium which attenuate the interelectronic repulsion, the fission of the Se–O linkage produces $[\text{CH}_3\text{SeSe}]^- + [\text{OH}]^\bullet$ while for the disulphide, $[\text{CH}_3\text{SeSe}]^\bullet + [\text{OH}]^-$ is obtained, which also agrees with the EA values shown in Table 3.1. However, water is obtained from a proton transfer between $[\text{CH}_3\text{SeSe}]^\bullet$ and $[\text{OH}]^-$, which means that in the case of $[\text{CH}_3\text{SeSeOH}]^-$ a charge transfer after the Se–O bond cleavage between the resulting $[\text{CH}_3\text{SeSe}]^-$ and $[\text{OH}]^\bullet$ moieties is needed to produce water. This charge transfer possess quite a high barrier (**MECP1** of Figure 9 of Article V), which hampers the production of $[\text{CH}_2\text{SeSe}]^- + \text{H}_2\text{O}$.

Last part of Article V compares the mechanisms of the different electron capture dissociations undergone by disulphides and diselenides to get some insight into the redox strength of sulphur- and selenium-containing proteins. It is shown that diselenides have higher reaction barriers than disulphides, which seems to contradict the fact that diselenides are stronger reductants than disulphides.^{40–42} On the basis of their EA values, we suggest that the reason for this discrepancy is the electron detachment process, which should be less important for diselenides, what could explain their higher antioxidising strength.

3.4. Conclusions

The study of a series of symmetric and asymmetric disulphides and diselenides reveals that the generally assumed activation of the disulphide and diselenide bonds is only produced when the substituent X is of low electronegativity. However, this no longer holds for very electronegative substituents, where the extra electron occupies the $\sigma^*(A-X)$ antibonding MO rather than the $\sigma^*(A-A)$ one and, consequently, the elongation of the A-X linkage is observed. The similar behaviour between disulphides and diselenides suggests that the present findings are not unique and could be extrapolated to a larger set of molecules.

The AIM and ELF analysis shows that charge fluctuation is an important factor for stabilising the A-A (and A-X in many occasions) bonds. This is more evident for the anions, where the resonant forms $^{\ominus}A-A \longleftrightarrow A-A^{\ominus}$ have a higher contribution to the bonding than the covalent $A:A$ component. Our results also show that this charge fluctuation changes with the nature of the substituents but also depends on the asymmetry of the system.

The bond activations triggered upon electron attachment will definitely influence the final fragmentations that these anions can undergo. However, we have found that, even for disulphides and diselenides bearing low electronegative substituents, the cleavage of the A-A linkage is not the most favourable process from the thermodynamic point of view but the release of neutral molecules: CH_4 , NH_3 , H_2O and HF . However, these products are only likely to be found for $[CHAA]^-$ systems with high electronegative substituents X, like OH and F, due to i) the fact that high electronegative substituents favour the activation of the A-X bond upon electron attachment and ii) the low barrier of the proton transfer reaction between the substituent $[CH_3AA]^{\bullet}$ and X^- fragments. However, for $[CH_3SeSeOH]^-$, although both two conditions are satisfied, the release of H_2O is disfavoured because the cleavage of the Se-O produces a hydroxyl radical which have to undergo a charge transfer through a very high conical intersection barrier to obtain a structure with the proper charge distribution to produce $[CH_2SeSe]^- + H_2O$.

For systems with low electronegative substituents, although the release of neutral molecules is the most thermodynamically favourable process, it has to overcome very high barriers, so the A-A bond fission seems more favourable. However, the mechanism of this cleavage is more intricate than previously assumed since, although for symmetric system ($[HAAH]^-$ and $[CH_3AACH_3]^-$) it is strictly adiabatic, for $[CH_3AANH_2]^-$ it proceeds through a state crossing, necessary to accomplish the proper charge redistribution to yield the final products. This picture cannot be described at the DFT level, popular when dealing with proteins. Although the size of these latter molecules prevents to use the highly accurate methods we use, our results clearly show that the picture of the dissociation obtained with more approximate methods may be quite unrealistic and problematic.

Finally, the comparison between the mechanisms of the bond cleavages triggered upon electron capture may be used to get insight into the different reducing strength of disulphides and diselenides. Our results show higher barriers for diselenides, which contradicts the higher antioxidant activity reported for this molecules. However, to get a complete view of the process the electron detachment reaction has to be considered. Our estimations indicate that this process is more important for disulphides, although a more detailed study on this phenomenon needs to be carried out to validate our hypothesis.

3.5. Conclusiones

El estudio de una serie de disulfuros y diseleniuros simétricos y asimétricos ha mostrado que, aunque ha sido comúnmente aceptado que la adición de un electrón a estos sistemas produce la

activación del enlace disulfuro o diselenuro, esto sólo sucede cuando el sustituyente X es de baja electronegatividad. Sin embargo, para sustituyentes altamente electronegativos el electrón extra tiende a ocupar el orbital antienlazante $\sigma^*(A-X)$ en lugar del $\sigma^*(A-A)$ y, como consecuencia de ello, se observa el alargamiento de la unión A-X. El comportamiento parecido entre disulfuros y diselenios sugiere que estos resultados no son únicos y que se pueden extrapolar a un número de sistemas mayor.

Los análisis AIM y ELF muestran que la fluctuación de carga es un factor importante para la estabilidad de los enlaces A-A (y A-X en muchas ocasiones). Esto es más evidente para los aniones, donde las formas resonantes $^-A-A \longleftrightarrow A-A^-$ tienen una contribución al enlace mayor que el componente covalente $A : \cdot A$.

Las activaciones de enlace producidas por el proceso de captura electrónica determinan sin duda las fragmentaciones finales que estos aniones pueden producir. Sin embargo, hemos encontrado que, incluso para disulfuros y diseleniuros con sustituyentes de baja electronegatividad, la ruptura del enlace A-A no es el proceso más favorable desde el punto de vista termodinámico sino la obtención de moléculas neutras: CH_4 , NH_3 , H_2O y HF . No obstante, se espera que estos productos sólo puedan ser observados en sistemas $[CHAAX]^-$ donde X es altamente electronegativo, como X = OH, F, ya que i) este tipo de sustituyentes favorece la activación del enlace A-X tras el proceso de captura electrónica y ii) también disminuyen la barrera de la reacción de transferencia protónica entre los subsiguientes fragmentos $[CH_3AA]^\bullet$ y X^- . Sin embargo, para $[CH_3SeSeOH]^-$, aunque se cumplan ambas condiciones, la producción de H_2O no está favorecida debido a que la ruptura del enlace Se-O produce un radical hidroxilo que tiene que llevar a cabo una transferencia de carga a través de una intersección cónica muy alta en energía para obtener una estructura con la distribución de carga adecuada para dar lugar a $[CH_2SeSe]^- + H_2O$.

Para sistemas con sustituyentes de baja electronegatividad, aunque la obtención de moléculas neutras es el proceso más favorable desde el punto de vista termodinámico, tiene que superar barreras muy altas, lo que hace que la ruptura del enlace A-A parezca más favorecida. Sin embargo, el mecanismo de esta disociación es más complejo de lo que se había asumido hasta ahora ya que, a pesar de que para los sistemas simétricos ($[HAAH]^-$ y $[CH_3AACH_3]^-$) es estrictamente adiabático, para $[CH_3AANH_2]^-$ tiene lugar a través de un cruce entre estados necesario para llevar a cabo la distribución de carga correcta para obtener los productos finales. Este esquema no se puede describir al nivel DFT, popular en el estudio teórico de proteínas. Aunque el tamaño de estas últimas impide el uso de los métodos de gran precisión que utilizamos, nuestros resultados muestran claramente que el mecanismo de disociación obtenido con métodos más aproximados puede ser bastante irreal y problemático.

Finalmente, una comparación entre los mecanismos de la disociación por captura electrónica puede servir para encontrar el origen del diferente carácter reductor de disulfuros y diseleniuros. Nuestros resultados muestran barreras más altas para los diseleniuros, que contradice la mayor actividad antioxidante de estas moléculas. Sin embargo, para obtener una visión completa de este proceso se tiene que considerar también el proceso de pérdida electrónica. Nuestras estimaciones indican que este proceso es más importante en disulfuros que en diseleniuros, aunque esta hipótesis debe ser validada con un estudio más detallado sobre esta cuestión.

Bibliography

- [1] V. Polo, J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **352**, 469 (2002).
- [2] J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **120**, 524 (2004).
- [3] J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1096 (2004).
- [4] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Science* **321**, 792 (2008).
- [5] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, and G. B. Ellison, *Chem. Rev.* **102**, 231 (2002).
- [6] J. M. Van Doren, T. M. Miller, A. A. Viggiano, P. Spanel, D. Smith, J. C. Bopp, and J. Troe, *J. Chem. Phys.* **128** (2008).
- [7] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 42 (1998).
- [8] B. Braïda, P. C. Hiberty, and A. Savin, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7872 (1998).
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [10] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [11] B. Braïda and P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4618 (2000).
- [12] B. Braïda and P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4741 (2003).
- [13] D. Kaur, P. Sharma, and P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **810**, 31 (2007).
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [15] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs, 2009, see <http://www.molpro.net>.

- [16] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **77**, 291 (1990).
- [17] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **90**, 87 (1995).
- [18] L. Serrano-Andres, M. Merchán, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **122** (2005).
- [19] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-A. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, and R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **31**, 224 (2010).
- [20] M. Kohout, DGrid, version 4.5, 2009.
- [21] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, *Comput. Chem.* **23**, 597 (1999).
- [22] E. Uggerud, *Int. J. Mass Spectrom.* **234**, 45 (2004).
- [23] M. Sobczyk and J. Simons, *Int. J. Mass Spectrom.* **253**, 274 (2006).
- [24] S. Antonello, K. Daasbjerg, H. Jensen, F. Taddei, and F. Maran, *J. Am. Soc. Chem.* **125**, 14905 (2003).
- [25] I. Anusiewicz, J. Berdys-Kochanska, and J. Simons, *J. Chem. Phys. A* **109**, 5801 (2005).
- [26] M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Chem. Phys. A* **110**, 13487 (2006).
- [27] A. Modelli, D. Jones, G. Distefano, and M. Tronc, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 361 (1991).
- [28] J. Meija, T. L. Beck, and J. A. Caruso, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **15**, 1325 (2004).
- [29] A. J. Bridgeman and J. Rothery, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4077 (1999).
- [30] E. Kraka, Y. He, and D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3269 (2001).
- [31] B. P. Prascher and A. K. Wilson, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **814**, 1 (2007).
- [32] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3225 (1931).
- [33] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1**, 56 (1933).
- [34] P. C. Hiberty, S. Humbel, and P. Archirel, *J. Phys. Chem.* **98**, 11697 (1994).
- [35] P. C. Hiberty and S. Shaik, Dissociation of Odd-e Bonds, in *Valence Bond Theory*, edited by D. L. Cooper, pp. 207–214, Elsevier, Amsterdam, 1st edition, 2002.
- [36] T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1672 (1988).
- [37] X. Fradera, M. A. Austen, and R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **103**, 304 (1999).
- [38] I. Fourré and B. Silvi, *Heteroatom Chem.* **18**, 135 (2007).
- [39] I. Fourré, B. Silvi, A. Sevin, and H. Chevreau, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2561 (2002).
- [40] K. Briviba, I. Roussyn, V. S. Sharov, and H. Sies, *Biochem. J.* **319**, 13 (1996).
- [41] L. Johansson, G. Gafvelin, and E. S. Arnér, *Biochim. Biophys. Acta* **1726**, 1 (2005).
- [42] I. Roussyn, K. Briviba, H. Masumoto, and H. Sies, *Arch. Biochem. Biophys.* **330**, 216 (1996).

Appendices

Appendix A

Article I

"Electron Capture Activation of the Disulfide Bond. The Role of Asymmetry and Electronegativity".

Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, **12**, 1042 – 1050

Electron capture activation of the disulfide bond. The role of the asymmetry and electronegativity.

José A. Gámez, Luis Serrano-Andrés and Manuel Yáñez

Contribution from Departamento de Química, C-9. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, ES-28049 Madrid, Spain and Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Apartado 22085, ES-46071 Valencia, Spain

Supporting Information (total of 5 pages)

Article II

"Asymmetry and Electronegativity in the Electron Capture Activation of the Se-Se Bond: $\sigma^(\text{Se}-\text{Se})$ vs $\sigma^*(\text{Se}-\text{X})$ ".*

Journal of Chemical Theory and Computation, 2010, DOI:
10.1021/ct100336q

Asymmetry and electronegativity and the electron capture activation of the Se-Se bond: $\sigma^*(\text{Se-Se})$ vs. $\sigma^*(\text{Se-X})$

José A. Gámez and Manuel Yáñez

*A contribution from the Departamento de Química, Módulo 13. Universidad Autónoma de Madrid.
Campus de Excelencia UAM-CSIC. Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain.*

Supporting Information (a total of 5 pages)

Article III

“Two and Three State CIs in the Electron Capture Dissociation of Disulfides: the Importance of Multireference Calculations”.

International Journal of Quantum Chemistry, *submitted*

Article IV

"Asymmetry and Non-Adiabaticity in Fragmentation of Disulfide Bonds upon Electron Capture".

Chem Phys Chem, 2010, **11**, 2530 – 2538

Article V

"Electron attachment to diselenides revisited: Se-Se bond cleavage is neither adiabatic nor the most favorable process".

Chemistry, a European Journal, *submitted*

Appendix B

Article VI

“Computational study on the kinetics of the reaction between Ca_2^+ and urea”.

Chemical Physics Letters, 2008, **456**, 156 – 161.

Article VII

"The di-interstitial in graphite".

Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, **20**, 395220 – 295227.

Article VIII

“Gas-Phase Infrared Spectra of Vinyl Selenol and Vinyl Tellurol”.

Journal of Physical Chemistry A, 2009, **113**, 12857 – 12863.

Article IX

“Unexpected Gas-Phase Ion Chemistry Results Unraveled by Computational Chemistry”.

Current Organic Chemistry, 2010, **14**, 1600 – 1611.

Article X

"Gallium Halides as Alternative Ligands to CO and N₂ in Transition Metal Complexes: A Bonding Analysis".

Organometallics. DOI: 10.1021/om100584e.